

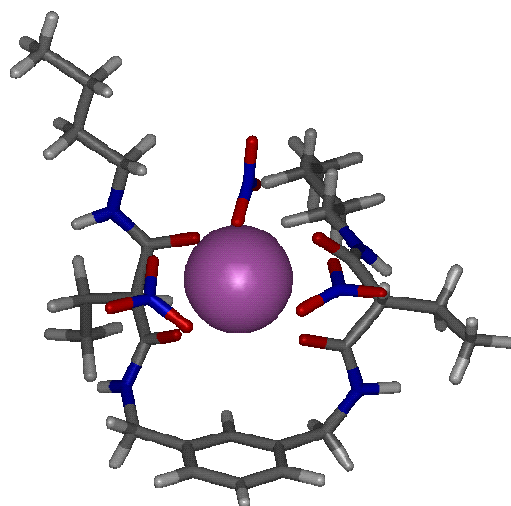
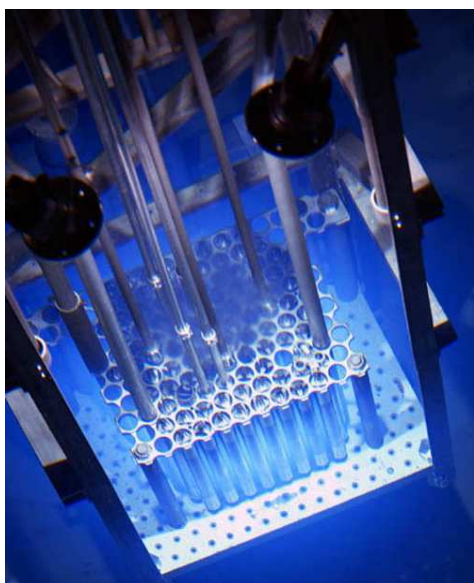
Ana Núñez Gómez-Aleixandre

**ESTUDIO DE NUEVOS LIGANDOS APLICADOS A PROCESOS DE  
SEPARACIÓN HIDROMETALÚRGICOS PARA CICLOS DEL COMBUSTIBLE  
NUCLEAR AVANZADOS**

**STUDY OF NEW LIGANDS APPLIED TO HYDROMETALLURGICAL  
SEPARATION PROCESSES FOR ADVANCED NUCLEAR FUEL CYCLES**

**TESIS DOCTORAL CON MENCIÓN INTERNACIONAL**

**Madrid, 2012**



**Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental  
Facultad de Ciencias  
Universidad Autónoma de Madrid**

**Ciemat**

Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas

**División de Fisión Nuclear  
Departamento de Energía**



# STUDY OF NEW LIGANDS APPLIED TO HYDROMETALLURGICAL SEPARATION PROCESSES FOR ADVANCED NUCLEAR FUEL CYCLES

INTERNATIONAL DOCTORAL DISSERTATION



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental

---

**Ciemat**

Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas

CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS,  
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS  
Departamento de Energía

Presented by:

**Ana Núñez Gómez-Aleixandre**

Supervised by:

**Dr. Amparo González Espartero**

Tutored by:

**Prof. Esperanza Bermejo Benito**

Madrid, 2012





# ESTUDIO DE NUEVOS LIGANDOS APLICADOS A PROCESOS DE SEPARACIÓN HIDROMETALÚRGICOS PARA CICLOS DEL COMBUSTIBLE NUCLEAR AVANZADOS

TESIS DOCTORAL CON MENCIÓN INTERNACIONAL



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID  
Facultad de Ciencias  
Departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental

---

**Ciemat**

Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas

CENTRO DE INVESTIGACIONES ENERGÉTICAS,  
MEDIOAMBIENTALES Y TECNOLÓGICAS  
Departamento de Energía

Memoria para optar al grado de **DOCTOR EN CIENCIAS** presenta:

**Ana Núñez Gómez-Aleixandre**

Trabajo dirigido por:  
**Dr. Amparo González Espartero**

Tutelado por:  
**Prof. Esperanza Bermejo Benito**

Madrid, 2012



**D<sup>ª</sup>. AMPARO GONZALEZ ESPARTERO, DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS, CIENTIFICA  
TITULAR DE ORGANISMO PÚBLICO DE INVESTIGACIÓN,**

**CERTIFICA:**

Que el trabajo descrito en la presente Memoria, titulado "Estudio de nuevos ligandos aplicados a procesos de separación hidrometalúrgicos para ciclos del combustible nuclear avanzados", ha sido realizado bajo su dirección por **D<sup>ª</sup>. ANA NUNEZ GOMEZ-ALEIXANDRE** en la División de Fisión Nuclear del Departamento de Energía del Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), a excepción del Capítulo titulado "Extraction study of technetium", que ha sido llevado a cabo en la Universidad de Nevada Las Vegas (USA), bajo la dirección de la Prof. Patricia Paviet-Hartmann y con la supervisión de la Dra. Amparo González Espartero, que hace constar su agradecimiento a la Prof. Patricia Paviet-Hartmann. Así mismo, manifiesta que el trabajo descrito en la presente Memoria reúne, en su opinión, todos los requisitos para su defensa y aprobación, por lo que autoriza su presentación para que sea defendido como Tesis Doctoral.

Y para que conste a los efectos oportunos, firma el presente documento a tres de enero de dos mil doce.

Fdo. D<sup>ª</sup>. Amparo González Espartero

Vº Bº

D. Ramón Gavela González  
Director del Departamento de Energía



**A Laura, a David y a mis padres**



## ÍNDICE





# ÍNDICE

<b>AGRADECIMIENTOS.....</b>	<b>I</b>
<b>ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS / ACRONYMS AND ABBREVIATIONS .....</b>	<b>V</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>XI</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1. Procesos de separación hidrometalúrgicos. Antecedentes.....	13
1.1.1. Proceso PUREX y PUREX avanzado .....	15
1.1.2. Proceso TRUEX.....	18
1.1.3. Proceso DIDPA .....	19
1.1.4. Proceso TRPO .....	20
1.1.5. Proceso DIAMEX .....	21
1.1.6. Proceso DIAMEX .....	24
1.1.7. Proceso UREX y UREX+ .....	29
1.1.8. Separación con COSANOS y sus derivados.....	31
<b>2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO .....</b>	<b>33</b>
2.1. Objetivos .....	35
2.2. Plan de trabajo .....	39
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL .....</b>	<b>43</b>
3.1. Aparatos.....	45
3.2. Reactivos y disolventes.....	51
3.3. Procedimientos generales.....	55
<b>4. EXTRACTION STUDY OF Tc.....</b>	<b>67</b>
4.1. Extraction studies of $[Tc(II)(NO)(H_2O)(AHA)_2]^+$ by newly synthesised macrocyclic compounds.....	73
4.2. Extraction studies of $[Tc(II)(NO)(H_2O)(AHA)_2]^+$ by commercial crown ethers .....	79
4.2.1. Crown ether 12C4 and 15C5.....	81
4.2.2. Crown ether 18C6.....	83
4.2.3. Crown ether 24C8.....	86
4.2.4. Crown ether 30C10 .....	88
4.2.5. Summary of the results obtained with the commercial CE .....	89
<b>5. EXTRACCIÓN SELECTIVA DE An(III) y Ln(III).....</b>	<b>91</b>
5.1. Propiedades básicas de extracción.....	99
5.1.1. Evaluación de la capacidad de extracción de las nuevas moléculas bisDGA sintetizadas .....	101
5.1.2. Cinética de extracción .....	105
5.1.3. Influencia de la naturaleza de la fase acuosa .....	110
5.1.4. Determinación de la estequiometría del complejo predominante.....	114
5.1.5. Cinética de re-extracción.....	118
5.2. Optimización de la formulación de las disoluciones orgánica y acuosa .....	123
5.2.1. Capacidad de carga .....	125
5.2.2. Estudio de selectividad de extracción en presencia de los demás elementos del RLAA .....	130
5.2.3. Estudio de re-extracción.....	152

5.3. Estudio de estabilidad .....	173
5.3.1. Variación de la capacidad de extracción en función del tiempo de hidrólisis .....	176
5.3.2. Variación de la capacidad de extracción en función de la dosis gamma recibida .....	180
5.3.3. Identificación de los fragmentos de degradación formados por hidrólisis y radiólisis.....	185
5.3.4. Verificación estructural y cuantificación de las disoluciones degradadas.....	197
<b>6. CONCLUSIONES / CONCLUSIONS .....</b>	<b>213</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>223</b>
<b>PUBLICACIONES .....</b>	<b>269</b>

## **AGRADECIMIENTOS**



A través de estas líneas quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas las personas que con su apoyo científico y humano han colaborado en la realización de este trabajo de investigación.

El primer y principal agradecimiento va dirigido a mi directora de tesis, Amparo González Espartero, quien a pesar de otras muchas ocupaciones y dificultades se comprometió y trabajó intensamente para sacar esta tesis adelante.

Quiero agradecer muy especialmente a mi tutora, Esperanza Bermejo Benito por la acertada orientación, el soporte y discusión crítica para realizar este trabajo. Además, si no fuera por ti, no habría tenido esta gran oportunidad. Muchas gracias.

Gracias Hitos y Concha, mis compañeras de despacho y de proyectos, amigas y compañeras de viajes que me han sufrido en silencio y que lo primero que hacían al llegar por la mañana era recibirme con una sonrisa, fuera cual fuese la situación. ¡Así da gusto ir a trabajar! Y ahora también Susana, parece que has cogido muy bien el relevo.

Me gustaría agradecer al CIEMAT la beca FPI recibida durante cuatro años para desarrollar mi trabajo. De nuevo al CIEMAT y a ENRESA por el contrato ofrecido para terminar la tesis dentro de los acuerdos de colaboración específicos CIEMAT- ENRESA, Anexo X y Anexo XXIV, y a la Unión Europea por la financiación recibida en estos años dentro del proyecto europeo ACSEPT.

A la Unidad de Residuos de Alta Actividad del Departamento de Energía del CIEMAT por haber ofrecido sus medios para la consecución de esta tesis, al grupo de la Unidad de Espectrometría de Masas y Aplicaciones Geoquímicas de la División de Química del CIEMAT, al grupo de los laboratorios de masas y cromatografía del SIdI de la Universidad Autónoma de Madrid por los esfuerzos realizados en la puesta en marcha de los procedimientos analíticos para la identificación y cuantificación de los fragmentos de degradación, al ICIQ por acogerme durante un mes, al Dr. Modolo y su equipo (Jülich, Alemania) por los ensayos de extracción realizados y en general a todos los participantes del proyecto ACSEPT, por las oportunidades que me han dado, además de enseñarme una pequeña gran parte de lo que es la investigación europea. Gracias al laboratorio Harreid Reid Center, en la Universidad de Nevada Las Vegas, (EEUU), por haberme permitido tener una de las mejores experiencias de mi vida. Dra. Patricia Paviet- Hartmann, merci pour tout! Edward Mausolf, thanks! I hope to see you soon!

Un agradecimiento especial es para mi familia, ¡tooooooda ella! Hilarios y Núñez, abuelas, tí@s, prim@s y por fin sobrinos! a mi hermano (y ahora soy yo la que te digo que “en el mundo hermanos hay muchos, pero como tú solo hay uno y tengo la suerte de que seas el mío”), a mi padre (siempre presente) que con sus “rollos” me abrió los ojos a la ciencia y a las ganas de aprender, y a MI MADRE, ¡sin ti nada habría sido posible, y no me refiero solo a lo que conlleva genéticamente! Eres mi gran apoyo. ¡MUCHAS GRACIAS A TODOS!

Pero sobre todo mi agradecimiento especial es para mi enana, Laura, que ha sido, es y será mi motivación para todo.

A mis amig@s: Aran (mi pequeña gran amiga), Ele (mi “hacedora” de espectros de última hora), Pili, Bea y Leti, por estar siempre ahí, a mis mansillanos y demás serranos, a las supermamis del parque con las que paso mucho tiempo y consiguen hacer que desconecte de todo: Ana, Conchi, Montse, Marta, Rosa, Elvira y a esos maravillosos compañeros “ciemateros”: Aczel (por tus mil y un intentos fallidos de enseñarme el mundo del no-Windows y muchas otras cosas más), Natalia, Amparo, Hitos, Concha, Susana, Mario, Pedro, Nemesio, Cristina, Félix, Mónica, Helio, Lauri, Merche, y demás gente del edificio 12.

A todos los que fuisteis “Iciqueños” durante el tiempo que estuve en Tarragona muchas gracias por vuestra infinita ayuda y paciencia; Aritz, Berta, Juan Carlos, Sara P., Sara S., Laura, Leonardo, Agustín, Julián y Nuria. ¡Javier de Mendoza, no habría podido ser sin ti! ¡Eskerrik asko, gràcies, grazie, merci, gracias!

# **ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS**

## **ACRONYMS AND ABBREVIATIONS**





Acrónimos y Abreviaturas / Acronyms and Abbreviations	
<b>AA</b>	Ácido Ascórbico / <i>Ascorbic Acid</i>
<b>AHA</b>	Ácido acetohidroxámico / <i>AcetoHydroxamic Acid</i>
<b>ALINA</b>	<i>Actinide - Lanthanide INtergroup separation in Acidic medium process</i>
<b>AM</b>	Actínidos Minoritarios / <i>Minor Actinides</i>
<b>ANL</b>	<i>Argonne National Laboratory</i> (EEUU)
<b>An(III)</b>	Actínidos trivalentes / <i>Trivalent Actinides</i>
<b>BisDGA</b>	BisDiGlicolAmida/ <i>BisDiGlycolAmide</i>
<b>Bq</b>	Bequerelios / <i>Bequerels</i>
<b>BTBP</b>	Bis-Triazinil BiPiridinas / <i>Bis-Triazinyl BiPyridinas</i>
<b>BTP</b>	Bis-Triazinil-1,2,4-Piridinas/ <i>Bis-Triazinyl-1,2,4-Pyridinas</i>
<b>BWR</b>	Reactor de agua a ebullición / <i>Boiling Water Reactors</i>
<b>CE</b>	Éter corona / <i>Crown Ether</i>
<b>CEA</b>	<i>Commissariat à l'Énergie Atomique</i> (Francia)
<b>CI</b>	Combustible Irradiado/ <i>Irradiated or spent fuel</i>
<b>Ci</b>	Curios / <i>Curies</i>
<b>CIEMAT</b>	Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (Madrid, España)
<b>CMPO</b>	Óxido de octil-fenil- <i>N,N</i> -diisobutil-carbamoil-metilfosfina / <i>n-octyl(phenyl)-N,N-diisobutyl-Carbamoyl-Methyl-Phosphine Oxide</i>
<b>COSANO</b>	Anión bis(1,2-dicarbolil) de cobalto(III), $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ / <i>CObalt SANDwich anion</i>
<b>CRIEPI</b>	<i>Central Research Institute of Electric Power Industry</i> (Japón)
<b>DIAMEX</b>	<i>DIAMide EXtraction process</i>
<b>DIDPA</b>	<i>Di-IsoDecilPhosphoric Acid process</i>
<b>DGA</b>	DiGlicolAmida / <i>DiGlycolAmide</i>
<b>DHOA</b>	<i>N,N</i> -dihexiloctanamida / <i>N,N,-DiHexylOctanAmide</i>
<b>D<sub>M</sub></b>	Coefficiente de distribución de la especie metálica, M / <i>Distribution ratio of the metallic species, M</i>

<b>DMDOHEMA</b>	<i>N,N'</i> -DiMetil- <i>N,N'</i> -DiOctil-HexilEtoxi-MalonAmida
<b>DTPA</b>	Ácido dietilen-triamino-penta-acético / <i>Dietyl-Triamine-Pentacetic Acid</i>
<b>EDC-HCl</b>	Clorhidrato de N-(3-dimetilaminopropil)-N-etilcarbodiimida / ( <i>1-Ethyl-3-(3-Dimethylaminopropyl)Carbodiimide HydroChloride</i> )
<b>EtOH</b>	Etanol / <i>Ethanol</i>
<b>FR</b>	Reactor rápido / <i>Fast Reactor</i>
<b>FZJ</b>	<i>Forschungszentrum Jülich</i> (Alemania)
<b>HDEHP</b>	Ácido di(2-etilhexil)fosfórico / <i>Hexyl-DiEthylHexylPhosphoric Acid</i>
<b>HEDTA</b>	Ácido <i>N</i> -(2-hidroxietyl)-etilendiamin- <i>N,N',N'</i> -triacético / <i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)-EthylenDiamin- <i>N,N',N'</i> -Triacetic Acid
<b>HPLC-MS</b>	Cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectrometría de masas / <i>High Performance Liquid Chromatography Mass Spectrometry</i>
<b>ICIQ</b>	<i>Institut Català d'Investigació Química</i> (Tarragona, España)
<b>ICP-AAS</b>	Espectroscopía de Absorción Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo / <i>Inductively Coupled Plasma Atomic Absortion Spectrometry</i>
<b>ICP-MS</b>	Espectrometría de Masas con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo / <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i>
<b>ICP-OES</b>	Espectroscopía de Emisión Óptica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo / <i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>
<b>ISU</b>	<i>Iowa Statal University</i> (EEUU)
<b>JRC-ITU</b>	<i>Joint Research Centre, Institut of Transuranium Elements</i> (Jülich, Alemania)
<b>LD</b>	Límite de Detección o Determinación / <i>Limit of Detection or Determination</i>
<b>Ln(III)</b>	Lantánidos trivalentes / <i>Trivalent lanthanides</i>
<b>LOC</b>	Capacidad de carga / <i>Limiting Organic Concentration</i>
<b>LSC</b>	Centelleo en fase líquida / <i>Liquid Scintillation Counting</i>
<b>LWR</b>	Reactor de agua ligera / <i>Light Water Reactors</i>
<b>MA</b>	MalonAmida / <i>MalonAmide</i>
<b>MeOH</b>	Metanol / <i>Methanol</i>
<b>MOX</b>	Combustible de óxidos mixtos (UO <sub>2</sub> – PuO <sub>2</sub> ) / <i>Mixed Oxide fuel</i>
<b>NPEX</b>	<i>Neptunium and Plutonium EXtraction process</i>
<b>NRI</b>	<i>Nuclear Research Institute</i> (República Checa)

<b>PA</b>	Productos de Activación / <i>Activation Products</i>
<b>PEG</b>	PoliEtilenGlicol / Poly Ethylene Glycol
<b>PF</b>	Productos de Fisión / <i>Fission Products</i>
<b>PUREX</b>	<i>Plutonium Uranium Refinement by EXtraction process</i>
<b>PWR</b>	Reactor de agua a presión / <i>Pressurized Water Reactors</i>
<b>RAA</b>	Residuo o Refinado de Alta Actividad / <i>High Active Waste or Raffinate</i>
<b>RLAA</b>	Residuo o Refinado Líquido de Alta Actividad / <i>High Active Liquid Waste or Raffinate</i>
<b>RLBA</b>	Residuo Líquido de Baja Actividad / <i>Low Level Liquid Waste</i>
<b>SANEX</b>	<i>Selective ActiNide EXtraction process</i>
<b>SIdI</b>	Servicio Interdepartamental de Investigación (UAM, Madrid, España)
<b>TBP</b>	Tributil fosfato / <i>TriButyl Phosphate</i>
<b>[Tc(II)(NO)(H<sub>2</sub>O)(AHA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup></b>	Complejo <i>pseudo</i> octaedro trans–acuonitrosil(diacetohidroxámico) de Tc(II) / <i>Pseudo-octahedral trans-aquonitrosyl-(diacetohydroxamic)-Tc(II) complex</i>
<b>TLC</b>	Cromatografía en capa fina / <i>Thin Layer Chromatography</i>
<b>TODGA</b>	<i>N,N,N',N'-TetraOctil-DiGlicolAmida</i> / <i>N,N,N',N'-TetraOctyl-DiGlycolAmide</i>
<b>TOPO</b>	Óxido de trioctilfosfina / <i>TriOctylPhosphine Oxide</i>
<b>TPH</b>	TetraPropileno Hidrogenado / <i>Tetrapropilene hydrogenated</i>
<b>TPTZ</b>	TriPiridilTriaZina / <i>TriPyridylTriaZine</i>
<b>TRPO</b>	Mezcla de óxidos de tri-alquilfosfato (C6-C8) / <i>TRialquyl Phosphates Oxides</i>
<b>TRUEX</b>	<i>TRansUranium EXtraction process</i>
<b>UAM</b>	Universidad Autónoma de Madrid (España)
<b>UNLV</b>	<i>University of Nevada Las Vegas (EEUU)</i>
<b>UOX</b>	Combustible de óxido de uranio / <i>Uranium Oxide fuel</i>
<b>UREX</b>	<i>URanium EXtraction process</i>



## **OBSERVACIONES**

Las citas bibliográficas de esta Tesis Doctoral se recogen al pie de cada página y son independientes en cada uno de los capítulos y anexos en que se divide esta Memoria, por lo que han sido repetidas en los casos necesarios.

*Convenios:* Se emplea notación inglesa para la separación de decimales (puntos en lugar de comas). Para la asignación de las señales de RMN se ha usado el acrónimo siguiente: Ar (aromático).

No se ha llevado a cabo un tratamiento estadístico de los datos obtenidos en las determinaciones de concentración, tanto de los isótopos radiactivos como de los elementos estables, presentes en la disolución simulada de residuo líquido de alta actividad (RLAA), realizadas en los distintos estudios incluidos en esta Memoria, porque lo que se persigue es conocer la tendencia del comportamiento de cada uno de los ligandos con los elementos o grupo de elementos a través de la variación de su concentración, más que la determinación precisa y exacta de la misma.



## SUMMARY





This Thesis document has been divided in different chapters to explain the work carried out and the results obtained. It includes an Introduction, the Objectives and Working Plan, the Experimental Procedures, two chapters: Extraction Study of Tc and Selective Extraction of An(III) and Ln(III), and the Conclusions. As this Thesis applies for an International Doctor Degree, part of the Thesis Document is written in English (Summary, **Chapter 4**: Extraction Study of Tc and the related articles which are included at the end of this Thesis) and other part in Spanish (Introduction, Objectives and Working Plan, Experimental Procedures and **Chapter 5**: Selective Extraction of An(III) and Ln(III)). The Conclusions are written in both languages.

The main topics of this Thesis Document are discussed in the Introduction. It contains information about the different possible strategies for the reprocessing of the irradiated nuclear fuel. The selection of the strategy for spent fuel management is a very complex decision with many factors to be taken into account including politics, economics, resource conservation, environmental protection, and public perception. This is mainly due to the long-term implications associated with the minor actinides and fission products, as well as the fissile materials themselves, contained in the spent nuclear fuel. Reprocessing the spent fuel and recycling uranium and plutonium as MOX fuel is one of the possible strategies. However, the high level waste (HLW) issuing from the PUREX process contains minor actinides (MA; Am-Cf), which are responsible for its extremely long-term radiotoxicity.<sup>1,2,3</sup> Partitioning and transmutation as a means of reducing the burden on a geological repository, requires MA elements to be first removed from the HLW (partitioning) and then fragmented by fission (transmutation), which allows reduction of the radiotoxicity inventory of the remaining waste by a factor of 100. A first step consists of An(III) and Ln(III) co-extraction, thus eliminating most of the fission products and the nitric acid. For this purpose, a number of partitioning processes (e.g. TRUEX, TRPO, DIDPA or DIAMEX, based on diamide-like ligands) have been developed in recent years.<sup>3,4,5,6,7</sup> The second step consists of the An(III)/Ln(III) group separation and it is called the SANEX process (Selective ActiNide Extraction).<sup>8,9,10,11</sup>

<sup>1</sup> *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*. Status and Assessment Report, Paris, OECD/NEA, (1999), p.325.

<sup>2</sup> Mathur, J.N., Murali, M.S. & Nash K.L. (2001) *Actinide Partitioning, A Review*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 19(3): p.357.

<sup>3</sup> Madic, C. *Overview of the Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Processes Studied Worldwide for the Partitioning of High Active Nuclear Wastes*. Proceedings OCDE-NEA 6th Information Exchange Meeting on P&T, Madrid, Spain (2000) p.53.

<sup>4</sup> Horwitz, E. P.; Kalina, D. G.; Diamond, H.; Vandegriffe, G. F.; Schulz, W. W. The TRUEX Process - A Process for the Extraction of the Transuranic Elements from Nitric Acid Wastes Utilizing Modified PUREX. Solvent. Solvent Extraction and Ion Exchange, (1985), 3(1&2), p.75.

<sup>5</sup> Jiao, R.; Wang, S.; Fan, S.; Liu, B.; Zhu, Y. Journal of Nuclear Radiochemistry, (1985), 7, p.65.

<sup>6</sup> Kubota, M. Technical Report. JAERI-M 83-011, (1983).

<sup>7</sup> Madic, C.; Blanc, P.; Condamines, N.; Baron, P.; Berthon, L.; Nicol, C.; Pozo, C.; Lecomte, M.; Philippe, M.; Masson, M.; Hequet, C.; Hudson, M. J. *Actinide Partitioning from High-Level Liquid Waste Using DIAMEX Process*. Proceedings of the 4th International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, GLOBAL'94, (1994), p.24.

<sup>8</sup> Hill, C.; Heres, X.; Calor, J.N.; Guillauneux, D.; Mauborgne, B.; Rat, B.; Rivalier, P.; Baron, P. *Trivalent Actinides/Lanthanides Separation Using Bis-Triazinyl-Pyridines*. Proceedings of the International Conference on Future Nuclear Systems, Jackson Hole, Wyoming, GLOBAL'99, (1999), p.29.

In 2001, Sasaki et al.<sup>12</sup> described that diglycolamides and especially N,N,N',N'-tetraoctyl-diglycolamide (**TODGA**), have distribution ratios which are greater than those of malonamides for the co-extraction of An(III) and Ln(III). This ligand is resistant to hydrolysis and to radiolysis; however, third phase formation occurs at high metal concentrations. It additionally extracts very efficiently Zr(IV) and Pd(II), which requires the addition of complexing agents to avoid their co-extraction and Sr(II), which needs extra scrubbing stages to eliminate it from the loaded organic solution.<sup>13,14</sup> Therefore, there is still a need to provide alternative extracting agents for An(III) and Ln(III) to overcome the aforementioned drawbacks.

The UREX+ process was developed to complement or replace the PUREX process used worldwide to separate U(VI) and Pu(IV) from irradiated nuclear fuel by tri-butyl phosphate (TBP). In the UREX+ process, acetohydroxamic acid (AHA) is added to the scrub stream to prevent the extraction of Pu(IV) and Np(IV) by TBP. It was thought that AHA did not affect the technetium speciation but recent published work<sup>15</sup> has shown the formation of  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$ . The potential formation of Tc species during reprocessing may strongly impact the fate of technetium in the nuclear fuel cycle. In addition, because of the relative <sup>99</sup>Tc activities to other fission products, like <sup>137</sup>Cs or <sup>90</sup>Sr, and its long half-life, <sup>99</sup>Tc is one of the key isotopes that should be analyzed in the radioactive liquid waste streams from the reprocessing industry, where the largest concentrations are expected. The goal of the separation studies performed in this Thesis is to develop a process to efficiently concentrate and recover technetium from the UREX aqueous product stream for finally convert the technetium to a metal or oxide form for its incorporation in potential waste-forms.

In **Chapter 4**, it was studied the extraction of the species  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  from acidic (1 M HNO<sub>3</sub>) and alkaline (2 M KOH) solutions. Five new synthesized macrocompounds: three resorcinarenes (**R-1**, **R-2** and **R-3**) and two crown ethers with ring size of 24-crown-8 (**CE-METHOXI-24C8** and **CE-iodo-24C8**), and nineteen commercial crown ethers with ring size from **12C4** to **30C10** were evaluated, using several organic diluents with different dielectric constants.

<sup>9</sup> Mathur, J.N.; Murali, M.S.; Nash, K.L. *Actinide Partitioning: a Review*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2001), 19, p.357.

<sup>10</sup> Madic, C.; Hudson, M.J.; Liljenzin, J.-O.; Glatz, J.-P.; Nannicini, R.; Facchini, A.; Kolarik, Z.; Odoj, R. *Programm of Nuclear Energy*, (2002), 40, p.523.

<sup>11</sup> Hudson, M.J. *Some New Strategies for the Chemical Separation of Actinides and Lanthanides*. Czechoslovak Journal of Physics, (2003), 53, p.305.

<sup>12</sup> Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Tachimori, S. The Novel Extractants, Diglycolamides, for the Extraction of Lanthanides and Actinides in HNO<sub>3</sub>-n-dodecane System. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2001), 19(1), p.91.

<sup>13</sup> Courson, O.; Malmbeck R.; Pagliosa, G.; Römer, K.; Sätmark, B.; Glatz J.-P. *Partitioning of Minor Actinides from HLLW Using the DIAMEX process. Part 1 – Demonstration of Extraction Performances and Hydraulic Behaviour of the Solvent in a Continuous Process*. *Radiochimica Acta*, (2000), 88, p.857.

<sup>14</sup> Malmbeck R.; Courson, O.; Pagliosa, G.; Römer, K.; Sätmark, B.; Glatz J.-P.; Baron P. *Partitioning of Minor Actinides from HLLW Using the DIAMEX Process. Part 2 – “Hot” Continuous Counter-Current Experiment*. *Radiochimica Acta*, (2000), 88, p.865.

<sup>15</sup> Gong, C.-M.; Lukens, W.W.; Poineau, F.; Czerwinski, K.R. Reduction of pertechnetate by acetohydroxamic acid: formation of  $[\text{Tc(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  and implications in the UREX process. *Inorganic Chemistry*, (2008), 47, p.6674.

From the studies performed, it can be concluded that the species  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  is slightly extracted by macrocyclic compounds in acidic and alkaline medium. Crown ethers with inner cavity size between **18C6** and **24C8** showed higher distribution ratio values for the species  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  than the crown ethers which inner cavity is smaller or larger. The presence of heteroatoms (nitrogen or sulfur) in the structure of the crown ethers, does not affect the distribution ratio values of the species  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$ .

These studies are reported in more detail in the ICONE'2009 and ISEC'2011 proceedings, included at the end of this Thesis.

The complexes formed by **TODGA** and the An(III) and Ln(III) are octa- and nona-coordinated where four molecules of ligand and from three to six nitrate ions are involved.<sup>16,17</sup> Thus, the pre-organization of several of these groups on a chemical platform should favor the extraction process as it was demonstrated before.<sup>18,19,20</sup>

In **Chapter 5** of this Thesis, the assessment of extraction properties for Am(III) and Eu(III), simulating the extraction of An(III) and Ln(III) from nitric acid aqueous solutions, through the so-called DIAMEX process, were performed for new eighteen bisdiglycolamide (**bisDGA**) compounds, synthesised by the group of Prof. Javier de Mendoza (UAM), which have two diglycolamide (**DGA**) groups linked by rigid spacers (aromatic ring, Figure 43) or more flexible spacers (alkyl chains, Figure 44), with the purpose of determining which of them could adapt more easily to the cation.<sup>21</sup>

To validate the new synthesised molecules, it is necessary to study fundamental aspects which are grouped within four consecutive stages applied to the molecules that passed the requirements of the preceding stage. These four stages are: **1)** Study of the basic extraction properties, **2)** Optimisation of the formulation of the organic and aqueous solutions, **3)** Study of the molecules stability against hydrolysis and irradiation, **4)** To test the new molecules with real high active liquid waste (HAR) solutions.

The stage number **4** is not included in the scope of this Thesis due to there are not real HAR solutions available and there are not suitable radioactive facilities for its handling in

<sup>16</sup>Nave, S.; Modolo, G.; Madic, C.; Testard, F. S. *Aggregation Properties of N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentanediamide (TODGA) in N-Dodecane*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (**2004**), 22(4), p.527.

<sup>17</sup>Yaita, T.; Herlinger, A. T.; Thiyanarajan, P.; Jensen, M. P. *Influence of Extractant Aggregation on the Extraction of Trivalent F-Element Cations by a Tetraalkyldiglycolamide*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (**2004**), 22(4), p.553.

<sup>18</sup>Murillo, M. T.; Espartero, A. G.; Almaraz, M.; Sánchez-Quesada, J.; Segura, M.; Iglesias-Sánchez, J.- C.; Prados, P.; de Mendoza, J. Bismalonamides (BISMA) as New Extractants for Am(III) and Eu(III) from aqueous high-level wastes. Radiochimica Acta, (**2008**), p.96.

<sup>19</sup>Janczewski, D.; Reinhoudt, D.; Verboom, W.; Hill, C.; Allignol, C.; Duchemsne, M.- T. *Tripodal Diglycolamides As Highly Efficient Extractants for F-Elements*. New Journal of Chemistry, (**2008**), 38, p.490.

<sup>20</sup>Almaraz, M.; Murillo, M. T.; Sanchez –Quesada, J.; González Espartero, A.; De Mendoza, J.; Modolo, G.; Prados, P. *Bis-Diglycolamides (BIS-DGA) As New Extractants for Lanthanides [Ln(III)] and Actinides [An(III)] from Aqueous High-Level Wastes*. European Patent, (**2007**), Vol. EP 1923473.

<sup>21</sup>Galán, H.; Murillo, M.T.; Sedano, R.; Núñez, A.; de Mendoza, J.; González-Espartero, A.; Prados, P. Hydrolysis and Radiation Stability of m-Xylylene Bis-diglycolamide: Synthesis and Quantitative Study of Degradation Products by HPLC–APCI+ *European Journal Organic Chemistry*, (**2011**), 20-21, p.3959.

Spain.

In Basic Studies (Paragraph 1 of **Chapter 5**), all these eighteen **bisDGA** compounds were tested for Am(III) and Eu(III) extraction in the more aliphatic solvents they were soluble. The obtained distribution ratio values are shown in Table 7 (**Chapter 5**) and compared to those obtained with **TODGA**, which has been taken as a reference compound in all the studies included in this Thesis.

Although the values of the distribution ratio showed by the eighteen **bisDGA** compounds tested are lower than those obtained with the diglycolamides **TBDGA**, **DODMDGA** and **TODGA**, they are high enough for the quantitative An(III) and Ln(III) extraction.

Taking into account their better solubility in nonpolar solvents, compounds **UAM-069**, **UAM-076** and **UAM-081** were chosen from among the eighteen **bisDGA** compounds tested to continue the extraction studies.

With these three **bisDGA** compounds, solubility tests were performed in the industrial solvent, TPH, in contact with nitric acid. The results were similar for the three compounds and indicated that third phase formation occurs when the concentration of nitric acid is higher than 3 M. In the case of the reference compound **TODGA**, third phase formation appears when nitric acid concentration is greater than 4 M. In all cases, the addition of 5%<sub>vol</sub> n-octanol as organic solution modifier is enough to suppress the third phase formation until 7 M HNO<sub>3</sub>.

For counter-current process development, the residence time inside the centrifugal contactors or mixer-settlers is very short, for this reason the M(III) extraction and back-extraction must be as fast as possible. Am(III) and Eu(III) extraction by **TODGA**, dissolved in n-dodecane and TPH<sup>22,23,24</sup>, is very fast and the equilibrium is reached within the first 5 minutes of contact time. The experiments performed with the three **bisDGA** compounds in the mixture (95:5)%<sub>vol</sub> TPH/n-octanol, showed that the Am(III) and Eu(III) extraction equilibrium is reached in the first five seconds of contact time for **UAM-069** and **UAM-076**, while the equilibrium is reached in the first minute of contact with **UAM-081**.

The study of the influence of the aqueous nitric acid concentration on the Am(III) and Eu(III) extraction in different TPH/n-octanol mixtures showed a similar behavior for the three **bisDGA** compounds studied. In all cases the values of the distribution ratios of Am(III) and Eu(III) increase when the nitric acid concentration increases; keeping constant at nitric acid concentrations above 3 M, which is the nitric acid concentration of the raffinate issuing from PUREX process (HAR). The Am(III) and Eu(III) distribution ratios are very low at diluted nitric acid, which is very interesting for the An(III) and Ln(III) recovery. It indicates that the recovery

---

<sup>22</sup>Hoshi, H.; Wei, Y.; Kumagai, M.; Asakura, T.; Morita, Y. *Group Separation of Trivalent Minor Actinides and Lanthanides by TODGA Extraction Chromatography for Radioactive Waste Management*. J. Alloy. Compd, (2004) 374, p.451.

<sup>23</sup>Tachimori, Y. Sasaki, S. Suzuki, *Modification of TODGA N-Dodecane Solvent With a Monoamide for High Loading of Lanthanides (III) and Actinides (III)*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2002), 20(6), p.687.

<sup>24</sup>Sugo, Y. Sasaki, Y. Tachimori, S. *Studies on Hydrolysis and Radiolysis of N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentane-1,5-Diamide*. Radiochimica Acta, (2002), 90, p.161.

of the An(III) and Ln(III) from the loaded organic solvent to an aqueous solution is thermodynamically allowed, being the M(III) back-extraction one of the most important parameters for process development.

The three **bisDGA** compounds show an increase of the distribution ratio values as the polarity of the solvent decreases, obtaining the highest extraction in (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol, however the opposite effect is observed with **TODGA**, according to the literature.<sup>25,26</sup>

The number of ligand molecules involved in the dominating complex was calculated by “slope analysis” at 3 M HNO<sub>3</sub> for the three **bisDGA** compounds, indicating that two molecules of each ligand are involved in the formation of the dominating complex in (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol. Taking into account that in each **bisDGA** molecule there are two **DGA** groups, it matches up with the **TODGA** complexes stoichiometry calculated at the same experimental conditions ( $n = 3.74$  for Am(III) and  $n = 4.10$  for Eu(III)).<sup>27</sup>

As indicated before, one of the most important parameters for industrial process development using centrifugal contactors is the kinetics of the different steps of the process due to the very small residence time. The An(III) and Ln(III) back-extraction was studied with the three **bisDGA** compounds using diluted aqueous nitric acid solutions (0.01 M). The results obtained indicated that the An(III) and Ln(III) back-extraction is very fast and after the first 5 minutes of mixing time more than 99% of Am(III) and Eu(III) are back-extracted to the aqueous solution.

In terms of basic extraction properties, the three **bisDGA** compounds selected, fulfill the requirements to advance to the next stage of this Thesis Working Plan. It has been studied the optimisation of the aqueous and organic solutions for the selective An(III) and Ln(III) extraction and back-extraction to recover the extracted elements and regenerate the organic solvent for subsequent cycles (Paragraph 2 of **Chapter 5**).

Once it has been demonstrated that the three **bisDGA** compounds are soluble in aliphatic diluents used in the industry and they have fast extraction and back-extraction kinetics, it is necessary to study the main experimental parameters for the development of an industrial process, such as: enough loading capacity to extract all the An(III) and Ln(III) present in the HAR solutions, suitable extraction selectivity for An(III) and Ln(III) from the other elements present in HAR solutions, as well as the establishment of the experimental conditions for the back-extraction of An(III) and Ln(III) in order to regenerate the organic solutions for subsequent extraction cycles.

<sup>25</sup> Zhu, Z.- X.; Sasaki, Y.; Suzuki, H.; Suzuki, S.; Kimura, T. Cumulative Study on Solvent Extraction of Elements by N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentanediamide (TODGA) from Nitric Acid into n-dodecane. *Analytical Chimica Acta*, (2004), 527, p.163.

<sup>26</sup> Sasaki, Y.; Zhu, Y.; Sugo, Y.; Kimura, T. Extraction of Various Metal Ions from Nitric Acid to n-dodecane by Diglycolamide (DGA) Compounds. *Journal of Nuclear Science and Technology*, (2007), 44(3), p.405.

<sup>27</sup> Sasaki, Y.; Rapold, P.; Arisaka, M.; Hirata, M.; Kimura, T. An Additional Insight into the Correlation Between the Distribution Ratios And the Aqueous Acidity of the TODGA System. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2007), 25, p.187.

Since the total concentration of An(III) and Ln(III) in the HAR is approximately 2.59 g/L, it is important to determine the metal loading capacity of the **bisDGA** compounds under study in order to know the boundaries of the third phase formation. The loading capacity was calculated by means of the metal limiting organic concentration determination ( $\text{LOC}_{\text{Eu(III)}}$ )<sup>28,29,30,31,32</sup> using Eu(III) to simulate the total An(III) and Ln(III) concentration (0.017 M Eu(III)). The  $\text{LOC}_{\text{Eu(III)}}$  values for the three **bisDGA** compounds are high enough to fulfil satisfactorily the requirement of high loading capacity to prevent the third phase formation in the real conditions of An(III) and Ln(III) concentration, showing a similar behavior to **TODGA**,<sup>33</sup> in Table 9 (**Chapter 5**).

Other important parameter to determine is the selectivity of the **bisDGA** compounds to extract An(III) and Ln(III) from the other elements present in the HAR solutions. There are some studies published indicating that to prevent the extraction of the undesirable elements, it is necessary to add to the aqueous phase masking agents, such as oxalic acid and HEDTA.<sup>13</sup> The concentrations of both compounds should be adjusted, since high concentrations of oxalic acid can produce formation of precipitates, mainly Ln(III) oxalates, which is an important drawback for industrial scaling of the separation processes.

A systematic study of An(III) and Ln(III) selective extraction with the three **bisDGA** compounds were performed, using compound **UAM-076**, considering that there are no significant differences between the three **bisDGA** compounds studied. **UAM-076** extracts efficiently Zr(IV) and Pd(II) from HAR solutions at 3 M and 4 M  $\text{HNO}_3$ . The addition of 0.2 M of oxalic acid and 0.05 M of HEDTA to the HAR 3 M  $\text{HNO}_3$  is enough to suppress the extraction of these elements. In the case of HAR 4 M  $\text{HNO}_3$  solutions, due to the break down<sup>34</sup> of the anion  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , the addition of 0.4 M oxalic acid is not enough to prevent the Zr(IV) extraction. For these conditions it is necessary to find a substitute masking agent, stable in strongly acidic media, to efficiently prevent the Zr(IV) extraction.

<sup>28</sup> Erlinger, C.; Belloni, L.; Zemb, T.; Madic, C.; *Attractive Interactions Between Reverse Aggregates and Phase Separation in Concentrated Malonamide Extractant Solutions*. Langmuir, (1999), 15, p.2290.

<sup>29</sup> Berthon, L.; Martinet, L. Solvent Penetration and Sterical Stabilisation of Reverse Aggregates based on the DIAMEX Process Extracting Molecules: Consequences for the Third Phase Formation. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2007), 25, p.545.

<sup>30</sup> Bauduin, P.; Testard, F.; Berthon, L.; Zemb, T. *Relation Between the Hydrophile/Hydrophobe Ratio of Malonamide Extractant and the Stability of the Organic Phase: Investigation at High Concentrations*. Physical Chemistry Chemical Physics, (2007), 9, p.3776.

<sup>31</sup> Testard, F.; Bauduin, P.; Martinet, L.; Abecassis, B.; Berthon, L.; Madic, C.; Zemb, T. *Self-Assembling Properties of Malonamide Extractants Used in Separation Processes*. Radiochimica Acta, (2008), 96, p.265.

<sup>32</sup> Erlinger, C.; Gazeau, D.; Zemb, T.; Madic, C.; Lefrançois, L.; Hebrant, M.; Tondre, C. *Effect of Nitric Acid and Extraction on Phase Behavior Microstructure and Interactions Between Primary Aggregates in the System Dimethyldibutyltetradecylmalonamide (DMDBDMA)/n-dodecane/water: A Phase Analysis and Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) Characterisation Study*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (1998), 16(3), p.707.

<sup>33</sup> Sasaki, Y.; Zhu, Y.; Sugo, Y. Extraction Capacity of Diglycolamide Derivate for Ca(II), Nd(III) and Zr(IV) from Nitric Acid to n-dodecane Containing a Solvent Modifier. Analytical Sciences, (2005), 21, p.1171.

<sup>34</sup> Zhang, A.; Wei, Y.; Hoshi, H.; Kumagai, M. Adsorption and Chromatographic Separation of Mo(VI) and Zr(IV) Ions from High Concentration Oxalic Acid Solution by a Macroporous Silica-Based N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentane-1,5-Diamide Polymeric Adsorbent. Adsorption Science & Technology, (2004), 22(6), p.497.

Once found the optimum concentration of oxalic acid and HEDTA using **UAM-076**, it was studied the variation of the distribution ratio values of the mayor elements present in the HAR solution with **TODGA**, **UAM-069** and **UAM-081**.

The actinides Am(III), Cm(III) and Cf(III) as well as Ln(III) are efficiently extracted with **TODGA** and **UAM-069**. Without oxalic acid and HEDTA, Zr(IV) and Pd(II) are co-extracted with both compounds. A great difference between **TODGA** and the **bisDGA** compounds consists of the extraction of Sr(II). With the **bisDGA** compounds, Sr(II) distribution ratio are lower by a factor of 10 than those obtained with **TODGA**. Thus, no special Sr(II) scrubbing is necessary, being a great advantage for a continuous process. As expected, the co-extraction of Zr(IV) and Pd(II) is prevented using oxalic acid and HEDTA.

The evolution of the distribution ratios of Am(III), Cm(III), Cf(III), Eu(III) and some fission products (Cs, Fe, Mo, Pd, Rh, Ru, Sr and Zr) with the HAR in different nitric acid concentration from 0.01 M to 5 M was investigated.

There were no significant differences between the three **bisDGA** compounds. When nitric acid concentration is increasing, the distribution ratios values of An(III) and Ln(III) increase significantly. Pd(II) and Zr(IV) are efficiently extracted at all nitric acid concentrations considered (0.01 M – 5 M). By adding 0.2 M of oxalic acid and 0.05 M of HEDTA, their extraction is heavily suppressed. The Zr(IV) extraction is not avoided at  $\text{HNO}_3 > 3\text{M}$  due to the low complex stability of the zirconium oxalate at high acidities.<sup>34</sup>

For a process development, it is crucial to recover the extracted elements from the loaded solvent both, to regenerate it for subsequent extraction cycles and for the next selective An(III) separation process.

The An(III) and Ln(III) back-extraction from loaded **bisDGA** and **TODGA** solutions was studied considering the loading from three different aqueous solutions at 3 M  $\text{HNO}_3$ : **1)** Am(III) and Eu(III) at tracer concentration; **2)** Am(III) and Eu(III) at total An(III)+Ln(III) concentration in the HAR, simulated by Eu(III); and **3)** Am(III) and Eu(III) besides the other elements present in the HAR solution.

After the extraction, a scrubbing step with 1 M  $\text{HNO}_3$  was performed to simulate a real process. Then, the Am(III) and Eu(III) back-extraction was carried out putting in contact several times the different loaded **bisDGA** and **TODGA** solutions with fresh 0.01 M  $\text{HNO}_3$ .

It can be concluded that the three **bisDGA** compounds studied and **TODGA** behave the same, varying the number of stages required for the recovery of 99.5% of Am(III) and Eu(III), from 4 to 6, probably due to the differences in the element concentration in each study and the errors associated to the determination of Am(III) and Eu(III) concentrations near to the LD value.

It was also studied the evolution of the concentration of the other lanthanides and the extracted fission products in each back-extraction steps. It was observed that the stripping of An(III) and Ln(III) begins from the first stage of contact with 0.01 M  $\text{HNO}_3$  solutions. There are not significant losses during the different stages, being possible an effective separation

between FP and An(III) and Ln(III), except in the case of **UAM-081**, where Zr(IV) is in a high concentration in the organic solution, even after the first stage of stripping. **UAM-081** shows the highest FP extraction, probably because of it is formed by two **DGA** groups linked by a flexible oxoalkyl chain with greater freedom of movement than **UAM-069** and **UAM-076**, where the spacer is an aromatic ring, allowing **UAM-081** to coordinate efficiently the metal cations regardless of their size.

Although it is possible to recover more than 99.9% of Am(III) and more than 99.7% of Eu(III) from loaded **UAM-069** organic solutions using simply 0.01 M HNO<sub>3</sub> solutions, in the case of **UAM-081** it is necessary to add 0.3 M oxalic acid to the scrubbing solution to strip Zr(IV) efficiently.

In summary, the results obtained show that **UAM-069**, **UAM-076** and **UAM-081** behave as **TODGA** and they extract quantitatively all the An(III) and Ln(III) from 3 M HNO<sub>3</sub> HAR solutions. With the three **bisDGA** compounds studied and with **TODGA**, it is possible to recover more than 99% of Am(III), Ce (IV), Nd(III) and Pr(III) and between 93% to 99% of the other Ln(III), such as Eu(III), Gd(III), La(III), Sm(III) and Y(III), after a scrubbing step of the organic solution with 1 M HNO<sub>3</sub> which removes most of the FP co-extracted, followed by 6 stages of stripping with 0.01 M HNO<sub>3</sub>, recovering together all the extracted An(III) and Ln(III) and regenerating thus the organic solution to be used in new extraction cycles.

For the An(III) and Ln(III) extraction process development it is also necessary to demonstrate the stability of the solvent, since the ligands are in contact with highly acidic and radioactive solutions. Its radiolytic and hydrolytic degradation leads to undesirable effects such as a decrease in selectivity, poorer phase separation, third phase formation, etc. as well as it minimizes the regeneration of the used solvent and increases the volume of secondary wastes generated and the process cost. Thus, in Paragraph 3 of **Chapter 5** it is shown the stability study of the new **bisDGA** compounds against hydrolysis and radiolysis, including the exhaustive characterization of the degraded organic solutions and the synthesis of the main degradation fragments in order to corroborate the assigned chemical structures, to quantify their concentration in the degraded organic solutions and to know their An(III) and Ln(III) extraction capability for better understanding the trends of the distribution ratio values showed by the degraded organic solutions. This methodology has been also applied to systematically study the degradation of **TODGA** ligand.

In terms of extraction capacity, both **TODGA** and **bisDGA** compounds, decrease slightly the distribution ratios values of Am(III) and Eu(III) as the contact time with 3 M HNO<sub>3</sub> or the integrated gamma doses increase.

The characterisation of the degraded organic solutions was performed with **TODGA** in order to complete the studies performed by other authors, where it is described some of its main degradation products, but information about its degradation in the different diluents considered for an industrial process is missing, and for **UAM-069** in order to get more information about the stability rules of these new **bisDGA** compounds.



In both cases after qualitative analysis of the degraded samples, the identified degradation fragments were synthesised to verify the assigned chemical structures, to test their Am(III) and Eu(III) extraction properties, and to quantify them in the different degraded samples by means of calibration curves. It is important to remark that in both cases the final concentration of **TODGA** and **UAM-069** and the relative proportion of the mayor degradation compounds depends on the pre-treatment used before irradiation. It has been pointed out that samples irradiated in presence of nitric acid are less degraded.

These studies are given in more detail in the papers presented at ISEC'2011<sup>35</sup> for **TODGA** and published in EJOC'2011<sup>36</sup> for **UAM-069**, both included at the end of this Thesis.

In the **Conclusions** Chapter of this Thesis, the most outstanding conclusions obtained are summarized.

---

<sup>35</sup> Núñez, A.; Galán, H.; González-Espartero, A.; Camafort, B.; de Mendoza, J.; Sedano, R. Radiolytic stability of TODGA-characterisation and quantification of degradation compounds. ISEC 2011. Proceedings of the 19<sup>a</sup> International Solvent Extraction Conference. 3-7 October **2011**, Santiago, Chile.

<sup>36</sup> Galán, H.; Murillo, M.T.; Sedano, R.; Núñez, A.; de Mendoza, J.; González-Espartero, A.; Prados, P. Hydrolysis and Radiation Stability of m-Xylylene Bis-diglycolamide: Synthesis and Quantitative Study of Degradation Products by HPLC–APCI+ *European Journal Organic Chemistry* (**2011**), 20-21, p.3959.



## **1. INTRODUCCIÓN**



El desarrollo del mundo moderno y una población mundial en continuo crecimiento han dado lugar a una demanda energética en constante aumento. Hoy en día la mayoría de la producción de energía proviene de la quema de combustibles fósiles, con una elevada emisión de CO<sub>2</sub>. En las últimas décadas, tanto el público en general como el sector industrial, han reconocido la necesidad de preservación del medio ambiente, debido principalmente a dos grandes cuestiones: la "lluvia ácida" y el "efecto invernadero", que son foco de atención internacional. Esto ha dado lugar a la puesta en marcha de programas con el objetivo principal de conseguir la reducción de emisiones de CO<sub>2</sub>, como el protocolo de Kyoto,<sup>37</sup> que ha propiciado el desarrollo de energías alternativas de baja o nula emisión de CO<sub>2</sub> que reemplacen a los combustibles fósiles y no contribuyan tanto al efecto invernadero.<sup>38,39</sup> Ejemplos de estas energías alternativas son la energía producida por biomasa, solar, eólica, hidráulica, geotérmica y nuclear.

En enero de 2011, antes del incidente ocurrido en la central nuclear de Fukushima, estaban operativos en el mundo 437 reactores nucleares, con una capacidad total de 375 GW,<sup>40,41</sup> lo que representa aproximadamente el 16% de toda la producción mundial de electricidad. Alrededor del 80% de los reactores nucleares actualmente en operación son del tipo agua ligera (*Light Water Reactors*, LWR) en sus dos versiones, de agua a presión (*Pressurized Water Reactors*, PWR) y de agua en ebullición (*Boiling Water Reactors*, BWR). En España hay ocho reactores en operación que generan en torno al 20% de la electricidad producida en el país,<sup>42</sup> de los que seis son PWR y dos BWR (Tabla 1 y Figura 1).

**Tabla 1.-** Relación de centrales nucleares en España

Central nuclear (año entrada en servicio)	Emplazamiento	Potencia eléctrica, MW	Tipo*
Sta. María Garoña (1971)	V. Tobalina, Burgos	466	BWR
Almaraz I (1981)	Almaraz, Cáceres	977	PWR
Ascó I (1983)	Ascó, Tarragona	1033	PWR
Almaraz II (1983)	Almaraz, Cáceres	980	PWR
Cofrentes (1984)	Cofrentes, Valencia	1092	BWR
Ascó II (1985)	Ascó, Tarragona	1027	PWR
Vandellós II (1987)	Vandellós, Tarragona	1087	PWR
Trillo (1988)	Trillo, Guadalajara	1066	PWR

\*BWR: reactor de agua en ebullición. PWR: reactor de agua a presión.

<sup>37</sup> **Protocolo de Kyoto** de la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, FCCC/CP/1997/L.7/Add.1, (1997).

<sup>38</sup> Fthenakis, V. M.; Kim, H. C. Greenhouse-gas emissions from solar electric- and nuclear power: A life-cycle study. *Energy Policy*, (2007) 35(4), p.2549.

<sup>39</sup> Lenzen, M. *Life Cycle Energy and Greenhouse Gas Emissions of Nuclear Energy: A Review*. *Energy Conversion and Management*, (2008) 49(8), p.2178.

<sup>40</sup> [http://www.iea.org/papers/2011/CEM\\_Progress\\_Report.pdf](http://www.iea.org/papers/2011/CEM_Progress_Report.pdf) OECD/IAEA, (2011).

<sup>41</sup> [http://www.worldwatch.org/system/files/NuclearStatusReport2011\\_prel.pdf](http://www.worldwatch.org/system/files/NuclearStatusReport2011_prel.pdf)

<sup>42</sup> <http://www.mityc.es/energia/nuclear/Centrales/Espana/Paginas/CentralesEspana.aspx>

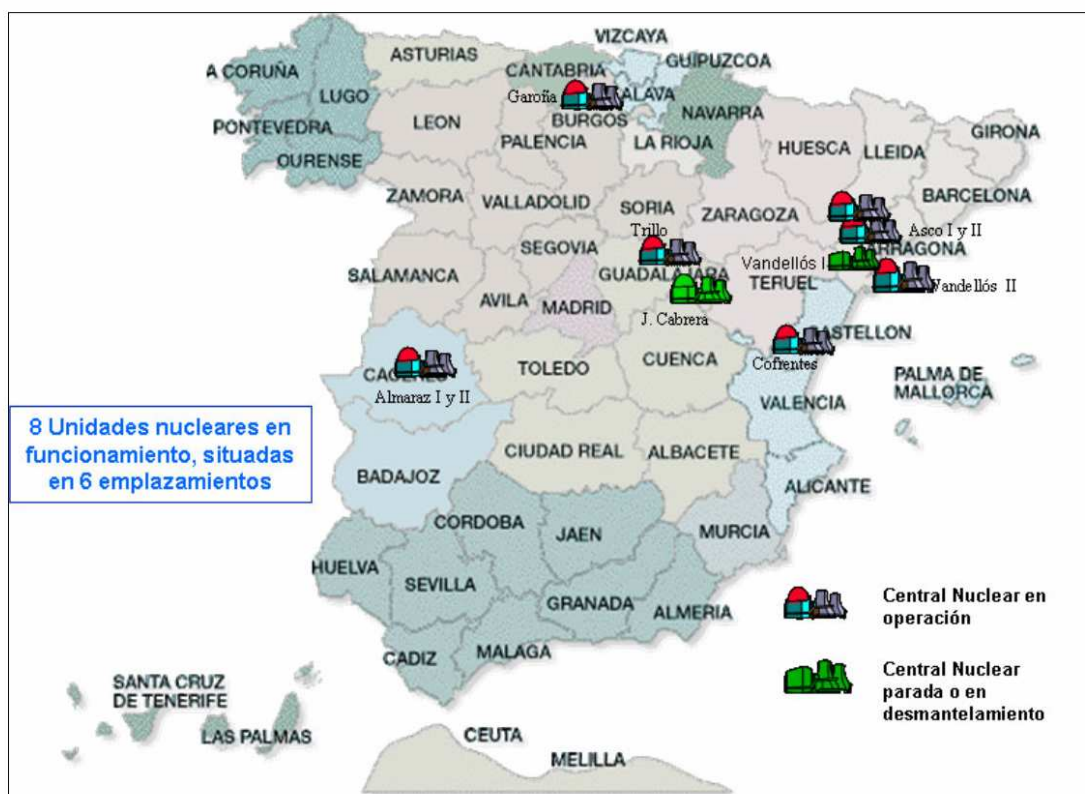


Figura 1.- Ubicación de las centrales nucleares españolas<sup>42</sup>

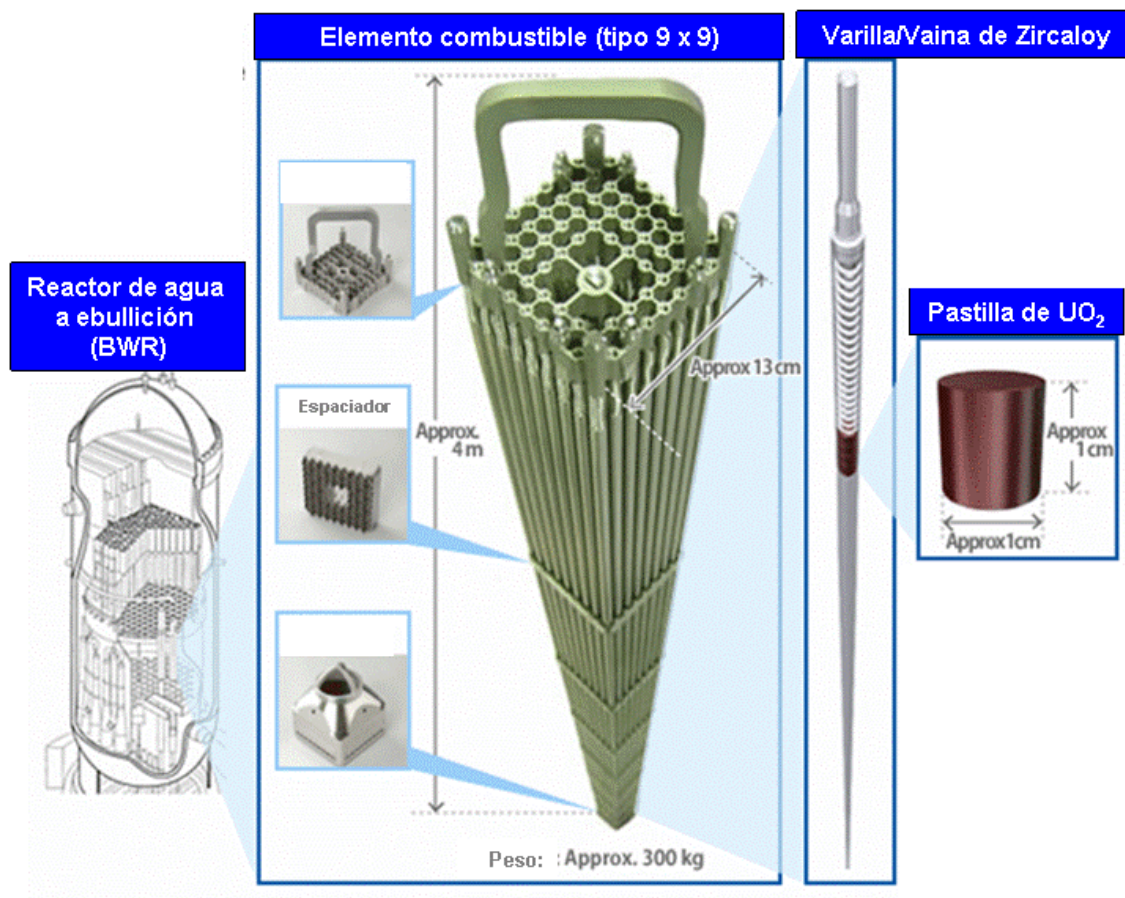
El combustible nuclear de los reactores actualmente en operación está constituido inicialmente por un conjunto de pastillas cerámicas cilíndricas (1 cm x 1 cm, 7 g) de óxido de  $^{238}\text{U}$ , con un grado de enriquecimiento<sup>43</sup> en  $^{235}\text{U}$  variable, inferior al 5%, alineadas dentro de tubos de aproximadamente 4 m de longitud, fabricados en una aleación de Zr (Zircaloy). Estos tubos se ensamblan en una estructura como se muestra en la Figura 2, que conforma el elemento combustible.

Durante el tiempo que el combustible nuclear está en el reactor, debido al flujo neutrónico, se producen reacciones de captura neutrónica y de fisión nuclear que dan lugar a la generación de Pu, actínidos minoritarios (AM), productos de fisión (PF) y productos de activación (PA). Un combustible nuclear irradiado (CI) tipo UOX (Uranium OXide) contiene, dependiendo del enriquecimiento inicial de  $^{235}\text{U}$  y del grado de quemado<sup>44</sup>, aproximadamente un 94.7% de U y un 1.1% de Pu, que pueden ser considerados materiales energéticos reutilizables, un 4.1% de PF y un 0.1% de AM, principalmente Np, Am y Cm. En la operación de las centrales nucleares, es necesario reemplazar los elementos combustibles del núcleo

<sup>43</sup> El **enriquecimiento** de uranio es el proceso al que es sometido el uranio natural,  $^{238}\text{U}$ , para aumentar su concentración en el isótopo  $^{235}\text{U}$ . El uranio natural se compone principalmente del isótopo  $^{238}\text{U}$ , con una proporción en peso de alrededor del 0,7% de  $^{235}\text{U}$ , el único isótopo en cantidad apreciable existente en la naturaleza que es fisiónable mediante neutrones térmicos. Es necesario aumentar ese contenido porcentual de  $^{235}\text{U}$  del uranio natural hasta el 3% ó 4% para fabricar combustible nuclear.

<sup>44</sup> El **grado de quemado** se expresa en tanto por cien (porcentaje de átomos de  $^{235}\text{U}$  destruidos respecto del número de átomos de  $^{235}\text{U}$  iniciales) o en GWd/tU (porcentaje de átomos de los dos isótopos de U, destruidos con respecto al número total de los mismos presentes en el instante inicial y se obtiene de multiplicar la potencia unitaria por el tiempo, en días, de permanencia del combustible en el reactor nuclear).

del reactor periódicamente, ya que algunos de los PF generados pueden interferir en los procesos de fisión, dando lugar a problemas no deseados en el núcleo del reactor.

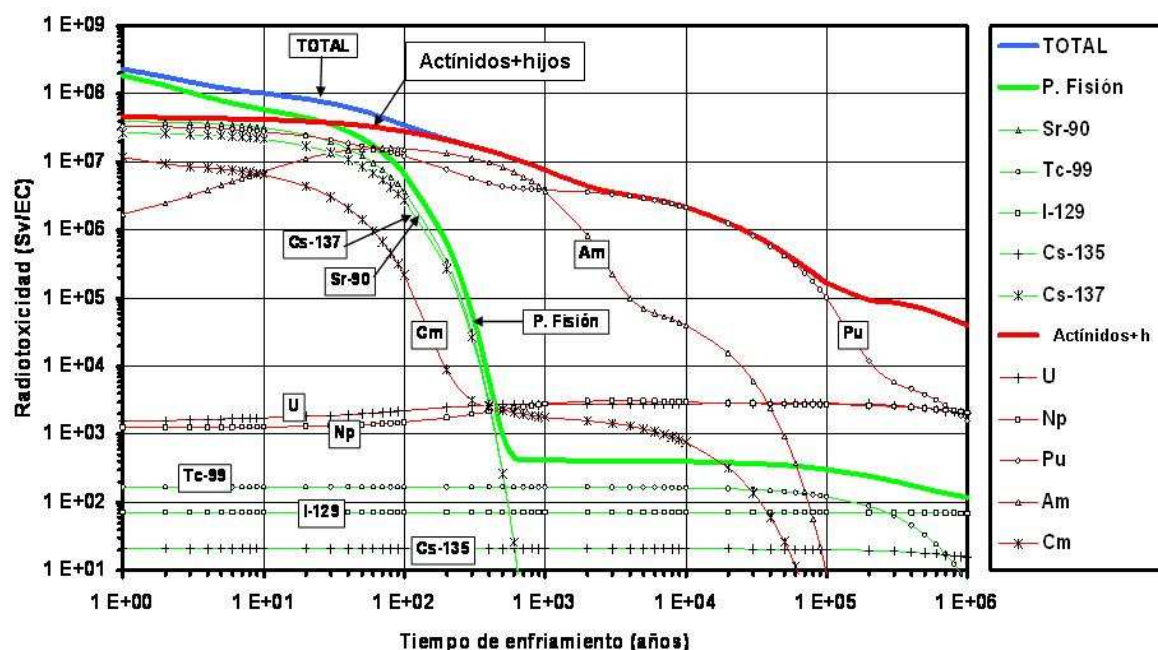


**Figura 2.-** Estructura de un elemento combustible

El CI descargado del reactor nuclear presenta un aspecto físico similar al del combustible nuclear sin irradiar, pero emite radiación alfa, beta y gamma y genera calor, como consecuencia de las desintegraciones radiactivas de los elementos anteriormente mencionados, generados en la fisión del U. Todo ello condiciona la gestión final de los CI y la aceptación social de la energía nuclear.

Uno de los parámetros que define la peligrosidad de los residuos radiactivos desde el punto de vista biológico es la radiotoxicidad.<sup>45</sup> En la Figura 3 se representa la evolución de la radiotoxicidad de un CI tipo UOX con el tiempo, donde se observa que hasta un periodo de tiempo de 30 años la mayor radiotoxicidad se debe a los PF:  $^{137}\text{Cs}$  y  $^{90}\text{Sr}$  y a partir de ese tiempo a la presencia de los actínidos y sus descendientes.

<sup>45</sup> La **radiotoxicidad** de un radionucleido depende de varios parámetros como son: el tipo de radiación emitida, el periodo de semidesintegración, la mayor o menor rapidez con que es expulsado del organismo por los procesos biológicos, y su tendencia a fijarse selectivamente en determinados órganos o tejidos. Este criterio sirve de base para establecer los requisitos de protección y seguridad que han de cumplir las instalaciones en las que se manipulen sustancias radiactivas, a fin de reducir adecuadamente el riesgo de irradiación interna. Se mide en dosis equivalente (sieverts, Sv).



(Grado de quemado 40 GWd/tU, enriquecimiento 3.5%  $^{235}\text{U}$ )

**Figura 3.-** Inventario radiotóxico de un CI tipo UOX

En las distintas etapas de la gestión de los combustibles nucleares (Figura 4), uno de los principales requisitos a cumplir es proteger, en todo momento, al ser humano y al medio ambiente del riesgo que conllevan asociado. Desde este punto de vista, las opciones de gestión a largo plazo que se consideran técnicamente válidas se muestran en la Figura 5, y son:

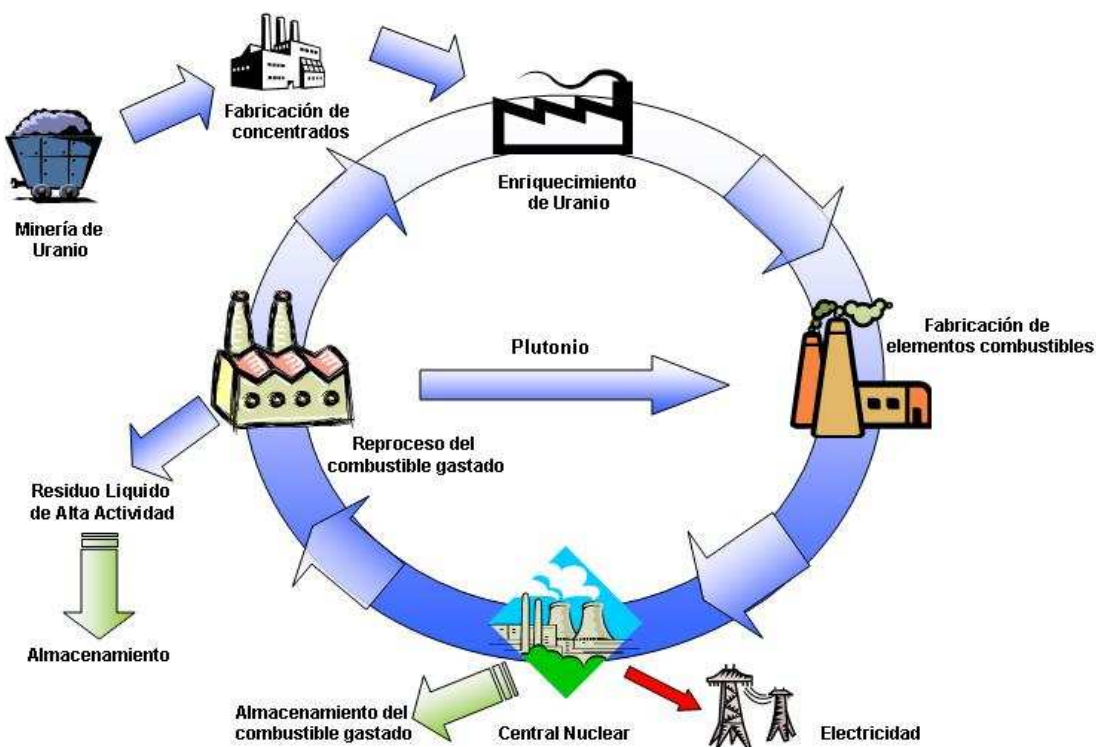
**Ciclo abierto**, donde el CI es considerado un residuo radiactivo de alta actividad y debe ser acondicionado en contenedores metálicos que se almacenarán definitivamente en formaciones geológicas profundas, después de un periodo de almacenamiento temporal previo para su enfriamiento y decaimiento radiactivo.

**Ciclo cerrado**, donde los CI son tratados químicamente para recuperar el U no fisionado y el Pu generado, separándolos de los PF y AM, con el fin de fabricar nuevos combustibles nucleares a partir de óxidos mixtos de U y Pu ( $\text{UO}_2 - \text{PuO}_2$ ), denominados combustibles MOX (Mixed OXide).<sup>46,47</sup> Este proceso de recuperación de U y Pu lleva asociado la generación de una corriente de residuos de alta actividad (RAA) compuesta principalmente por los PF y AM que deben ser inmovilizados en una matriz vítrea y acondicionados dentro de una vasija de acero inoxidable, para su almacenamiento temporal y decaimiento térmico y radiactivo. Debido a la radiotoxicidad de estos RAA, las condiciones y criterios de seguridad para su gestión final deben ser los mismos que para el CI, por lo que deberán ser almacenados definitivamente en formaciones geológicas profundas.

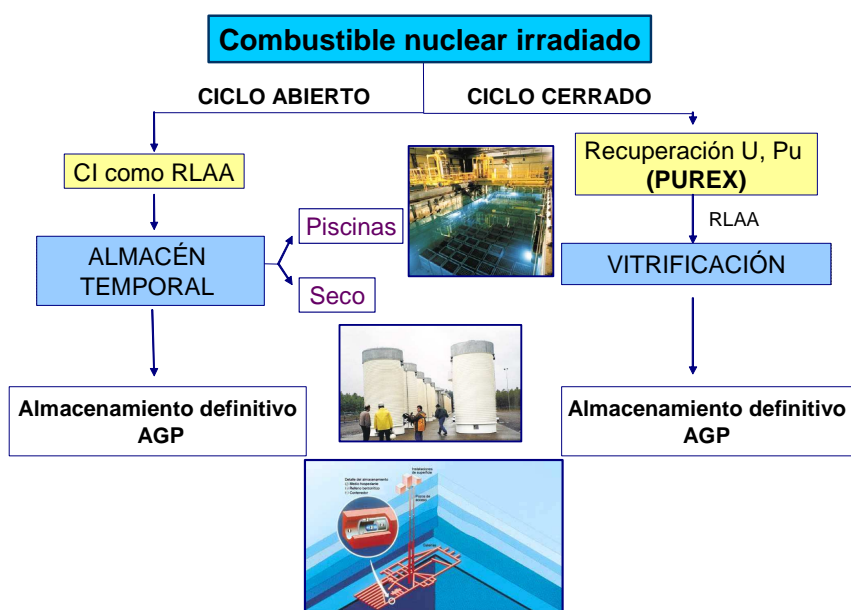
<sup>46</sup> Management of Recyclable Fissile and Fertile Materials. OECD/NEA, (2007), p.6107 (ISBN: 9789264032552).

<sup>47</sup> Madic, C.; Boullis, B.; Baron, P.; Testard, F.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J. O.; Christiansen, B.; Ferrando, M.; Facchini, A.; Geist, A.; Modolo, G.; Espartero, A. G.; De Mendoza, J. Futuristic Backend of the Nuclear Fuel Cycle with the Partitioning of Minor Actinides. Journal Alloys of Compounds, (2007), 23-27, p.444.





**Figura 4.-** Etapas de la gestión del combustible nuclear



**Figura 5.-** Esquema del ciclo abierto y cerrado del combustible nuclear

Dentro del ciclo cerrado se pueden considerar varias alternativas. Algunos países como Francia, Japón y Suiza, llevan a cabo o compran servicios de reelaboración del CI, para reciclar el plutonio y el uranio como combustible MOX que es utilizado como combustible nuclear en reactores LWR, en una proporción mínima de 70% UOX – 30% MOX. La reelaboración sólo se realiza una vez, lo que produce combustibles gastados tipo MOX con alto contenido en plutonio que habrá que almacenar temporalmente para su reelaboración

posterior o bien almacenar definitivamente como RAA. En realidad esto es un ciclo cerrado “parcial”. El ciclo cerrado puede ser “total”, en lo que a plutonio se refiere, como ciclo cerrado con multirreciclado de plutonio, para lo que se necesitan reactores avanzados tipo reactores rápidos (*Fast Reactor*, FR). Hasta el momento se ha demostrado que este multirreciclado es factible, aunque comercialmente no se ha llevado a cabo todavía.<sup>48</sup>

A comienzos de la década de los años 90 del siglo pasado, se propuso una estrategia adicional al ciclo cerrado, que es la transmutación, cuyo objetivo básico es transformar los radionucleidos de vida larga presentes en los CI en otros de vida corta o estables, con el fin de reducir el inventario radiotóxico de los RAA generados y, en consecuencia, disminuir el riesgo radiológico a largo plazo que conlleva su almacenamiento definitivo en una formación geológica profunda. Para llevar a cabo la transmutación de los radionucleidos susceptibles de ser transmutados, es necesario efectuar su separación previa de los demás elementos químicos presentes en el CI. En la Tabla 2 se presenta el inventario químico y radioquímico de los principales elementos presentes en un combustible UOX irradiado en un reactor nuclear tipo PWR, que se ha tomado como referencia de los CI descargados de las centrales nucleares españolas.<sup>49</sup>

Todos los actínidos transuránidos (Np, Pu, Am y Cm) poseen isótopos que en teoría pueden ser transmutados. En cuanto a los PF, <sup>137</sup>Cs y <sup>90</sup>Sr, que por su cantidad y calor desprendido condicionan la gestión de los RAA generados, no son susceptibles de transmutación porque sus periodos de semidesintegración son relativamente cortos (~ 30 años). Otros PF con periodos de semidesintegración muy largos, superiores a los cien mil años en todos los casos, como son <sup>79</sup>Se, <sup>107</sup>Pd y <sup>126</sup>Sn, se producen en pequeñas cantidades; el <sup>93</sup>Zr aunque se encuentra en elevada concentración es relativamente inerte y de poca movilidad en el medio ambiente; el <sup>36</sup>Cl y el <sup>135</sup>Cs, al igual que algunos de los PF mencionados, se encuentran en presencia de grandes cantidades de otros de sus isótopos de menor periodo de semidesintegración o estables, lo que dificulta su transmutación.<sup>49,50,51</sup> Actualmente sólo se considera la transmutación de <sup>99</sup>Tc y <sup>129</sup>I, que son elementos peligrosos por su elevada movilidad, que además se encuentran en una proporción isotópica elevada y, aunque tienen una sección eficaz pequeña,<sup>52</sup> ésta es suficiente para llevar a cabo su transmutación.<sup>48,53</sup>

---

<sup>48</sup> <http://www.oecd-nea.org/trw/docs/neastatus99/completedoc.pdf>

<sup>49</sup> Caravaca, C.; Espartero, A.G.; Cordoba, G.; Gascon, J.L.; Piña, G.; Martínez-Esparza, A.; Uriarte, A. *Separación de Elementos Transuránidos y Algunos Productos de Fisión Presentes en los Combustibles Nucleares Irradiados*. Publicaciones Técnicas. ENRESA. Programa **2005**.

<sup>50</sup> *Nuclear Wastes: Technologies for Separations and Transmutation*. National Research Council, (U.S.). Committee on Separations Technology and Transmutation Systems. N° DE-FC01-94EW54069/R. ISBN 0-309-05226-2 (**1995**) p.50.

<sup>51</sup> <http://www.eolss.net/Sample-Chapters/C06/E6-104-11.pdf>

<sup>52</sup> La **sección eficaz** o sección transversal de absorción de neutrones de un determinado radionucleido indica la probabilidad con que se transmuta por absorción de un neutrón.

<sup>53</sup> Zerriffi, H.; Makhijani, A. *The Nuclear Alchemy Gamble. An Assessment of Transmutation as a Nuclear Waste Management Strategy*. IEER, (**2000**), Chapter III, p.51. (<http://www.ieer.org/reports/transm/report.pdf>)

**Tabla 2.-** Inventario químico y radioquímico de los principales elementos presentes en el combustible nuclear irradiado (Tipo PWR; quemado= 40 GWd/tU; enriquecimiento= 3.5%  $^{235}\text{U}$ ; 5 años de enfriamiento)<sup>49</sup>

FAMILIA QUÍMICA	MASA TOTAL de ISÓTOPOS ESTABLES y RADIATIVOS (kg/tU)	PRINCIPALES ELEMENTOS y RADIONUCLEIDOS	MASA (g/tU)	PERIODO de SEMI-DESINTEGRACIÓN (años)
ALCALINOS	3.54	Hidrógeno	0.1	
		H-3	0.1	1.24E+01
		Rubidio	415.1	
		Rb-87	289.9	4.70E+10
		Cesio	3127	
		Cs-134	29.6	2.06E+00
ALCALINOTÉRREOS	2.98	Cs-135	521.3	2.30E+06
		Cs-137	1264	3.00E+01
		Estroncio	968.3	
		Sr-90	551.7	2.91E+01
		Bario	2008	
ITRIO y LANTÁNIDOS	12.42	Itrio	542.2	
		Lantano	1465	
		Cerio	2857	
		Ce-144	3.4	7.79E-01
		Praseodimio	1340	
		Neodimio	4850	
		Promecio	35.1	
		Pm-147	35.1	2.62E+00
		Samario	993.2	
		Sm-151	15.9	9.00E+01
		Europio	192.1	
		Eu-154	31.5	8.80E+00
VARIOS	9.21	Eu-155	8.8	4.96E+00
		Gadolinio	141.5	
		Terbio	3.3	
		Disprosio	1.9	
		Circonio	4284	
		Zr-93	857.5	1.53E+06
METALES NOBLES Y OTROS	5.69	Molibdeno	4008	
		Tecnecio	915.0	
		Tc-99	915.0	2.13E+05
		Rutenio	2697	
		Ru-106	5.0	1.01E+00
		Rodio	501.1	
		Paladio	1784	
		Pd-107	275.4	6.50E+06
		Plata	90.7	
		Cadmio	145.6	
GRUPO del AZUFRE	0.65	Indio	2.5	
		Estaño	109.6	
		Sn-126	33.3	1.00E+05
		Antimonio	26.1	
		Sb-125	4.2	2.77E+00
HALÓGENOS	0.31	Selenio	67.5	
		Se-79	7.0	6.50E+05
GASES NOBLES	6.72	Teluro	585.5	
ACTÍNIDOS	958.8	Bromo	25.7	
		Iodo	282.1	
		I-129	215.6	1.57E+07
		Helio	1.3	
		Criptón	431.2	
		Kr-85	19.5	1.07E+01
ACTÍNIDOS	958.8	Xenón	6289	
		Uranio	947100	
		U-234	179.3	2.45E+05
		U-235	6714	7.04E+08
		U-236	4514	2.34E+07
		U-238	935700	4.47E+09
		Neptunio	648.8	
		Np-237	648.8	2.14E+06
		Plutonio	10460	
		Pu-238	246.6	8.77E+01
		Pu-239	5920	2.41E+04
		Pu-240	2585	6.54E+03
		Pu-241	1106	1.44E+01
		Pu-242	599.0	3.76E+05
		Americio	508.6	
		Am-241	359.9	4.32E+02
		Am-242m	2.6	1.52E+02
		Am-243	146.2	7.38E+03
ACTÍNIDOS	958.8	Curio	49.0	
		Cm-244	45.8	1.81E+01
ACTÍNIDOS	958.8	Cm-245	2.4	8.50E+03

Para llevar a cabo la transmutación de los radionucleidos de elevado periodo de semidesintegración en otros de menor periodo o estables, es necesario disponer de procesos de separación suficientemente efectivos y selectivos. Los procesos de separación de radionucleidos son un conjunto de operaciones químicas, tanto en medio húmedo como en medio seco, que permiten separar los actínidos y algunos PF de vida larga presentes en los RAA, bien para fabricar blancos para su transmutación, bien para fabricar nuevos combustibles nucleares, o bien para su acondicionamiento con vistas a su almacenamiento definitivo minimizando el volumen de RAA a gestionar. Estos procesos están basados en técnicas hidrometalúrgicas y pirometalúrgicas:

- **Procesos de separación pirometalúrgicos**, basados principalmente en la separación electroquímica en medio salino a alta temperatura (sales fundidas) de algunos elementos presentes en los CI.<sup>49,54,55</sup>
- **Procesos de separación hidrometalúrgicos**, se basan en la técnica de extracción líquido-líquido con disolventes orgánicos de algunos elementos presentes en los CI, previa disolución del CI en una fase acuosa fuertemente ácida.<sup>49,54,55</sup>

Los procesos de separación pirometalúrgicos están todavía en fase de investigación y desarrollo principalmente en Europa, Japón, EEUU, Rusia y Corea. En particular en Europa se han seleccionado dos procesos de referencia centrados en la separación de actínidos (An), uno en medio cloruro y otro en medio fluoruro.<sup>56</sup> El proceso de referencia en medio cloruro ha sido desarrollado en el JRC-ITU (Alemania) y consiste en el electrorrefino de un CI metálico en medio eutéctico LiCl-KCl empleando cátodos de aluminio sólido. El CI se utiliza como ánodo y en el cátodo de Al se depositan conjuntamente todos los An en forma de aleaciones Al-An. Posteriormente los An se recuperan de esa aleación para fabricar nuevos combustibles. Este proceso también se puede aplicar a combustibles de tipo óxido aunque para ello sería necesaria una etapa previa de conversión del óxido en metal a través de una reducción electrolítica en medio LiCl.<sup>57</sup>

En medio fluoruro, se ha desarrollado en el CEA un proceso de extracción reductora empleando una fase metálica de Al y una fase salina (LiF-AlF<sub>3</sub>) conteniendo los An y PF en disolución. Los An son reducidos, pasando a la fase metálica de manera conjunta. Al igual que en medio cloruro se forman aleaciones Al-An, de las que posteriormente son recuperados los An para fabricar nuevos combustibles.

---

<sup>54</sup> Madic, C. *Overview of the Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Processes Studied Worldwide for the Partitioning of High Active Nuclear Wastes*. Proceedings of OCDE-NEA 6th Exchange Meeting on P&T, Madrid, Spain, (2000), p.53.

<sup>55</sup> *Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation*. Status and Assessment Report, Paris, OECD/NEA, (1999), p.325.

<sup>56</sup> Boussier, H.; Glatz, J-P.; Malmbeck, R. Final Report. PYROREP Pyrometallurgical Processing Research Programme 2003.

<sup>57</sup> Kurata, M.; Inoue, T.; Serp, J.; Ougier, M.; Glatz, J-P. *Electro-Chemical Reduction of MOX in LiCl*. Journal of Nuclear Materials, (2004), 328, p.97.

Son destacables las actividades de separación pirometalúrgica que está desarrollando CRIEPI (Japón) en colaboración con el JRC-ITU.<sup>58</sup> Sus investigaciones se han centrado en la demostración de la recuperación de los AM contenidos en los RAA procedentes de la reelaboración del CI en medio acuoso.

A pesar de que los procesos pirometalúrgicos presentan una serie de ventajas frente a los procesos hidrometalúrgicos como son: se trata de procesos compactos que tienen la capacidad de poder tratar combustibles con alto contenido en Pu y AM, ya que no presentan los problemas de criticidad que se producen en medios acuosos, con tiempos de enfriamientos cortos debido a las propiedades de resistencia a la radiación de las fases salinas y metálicas empleadas; son aplicables a diferentes tipos de combustibles simplemente introduciendo etapas de conversión; y se ha demostrado recientemente la viabilidad química de la separación, así como el tratamiento de los residuos producidos y su posterior acondicionamiento. Aún requieren un gran esfuerzo de investigación y desarrollo, ya que muestran como principales desventajas: la imposibilidad de aplicar etapas en continuo y los problemas asociados al escalado industrial de medios altamente corrosivos y en los que se emplean altas temperaturas.

En resumen, la separación de radionucleidos de elevados periodos de semidesintegración y su posterior transmutación son tecnologías de gran interés, que pueden contribuir de forma relevante a disminuir el inventario radiotóxico a gestionar en el almacenamiento definitivo de los CI que se generan en la operación de los reactores nucleares, reduciendo su impacto ambiental y en definitiva incrementando la sostenibilidad de la energía nuclear,<sup>59</sup> aunque de momento se requiere un gran esfuerzo de I+D+i para su aplicación a escala industrial.

Hasta el momento, los procesos basados en técnicas hidrometalúrgicas son los que se encuentran en fase más avanzada de desarrollo y se aplican a escala industrial en las plantas de reelaboración de CI que operan en Francia (La Hague), Reino Unido (Sellafield), Rusia (Mayak-Chelyabinsk), India (Tarapur) y Japón (Rokkasho).

Los estudios que se recogen en esta Memoria están enfocados al desarrollo de procesos de separación hidrometalúrgicos, por lo que se abordarán en más detalle en los capítulos siguientes.

---

<sup>58</sup> Koyama, T.; Kinoshita, K.; Inoue, T.; Malmbeck, R.; Glatz, J.- P.; Koch, L. *Study of Electrorefining of U-Pu-Zr Alloy Fuel*. Journal of Nuclear Science and Technology, (2002), 4, p.767.

<sup>59</sup> Salvatores, M.; Palmiotti, G. *Progress in Particle and Nuclear Physics* DOI: 10.1016/j.pnpnp.2010.10.001, (2011), 66(1), p.144.



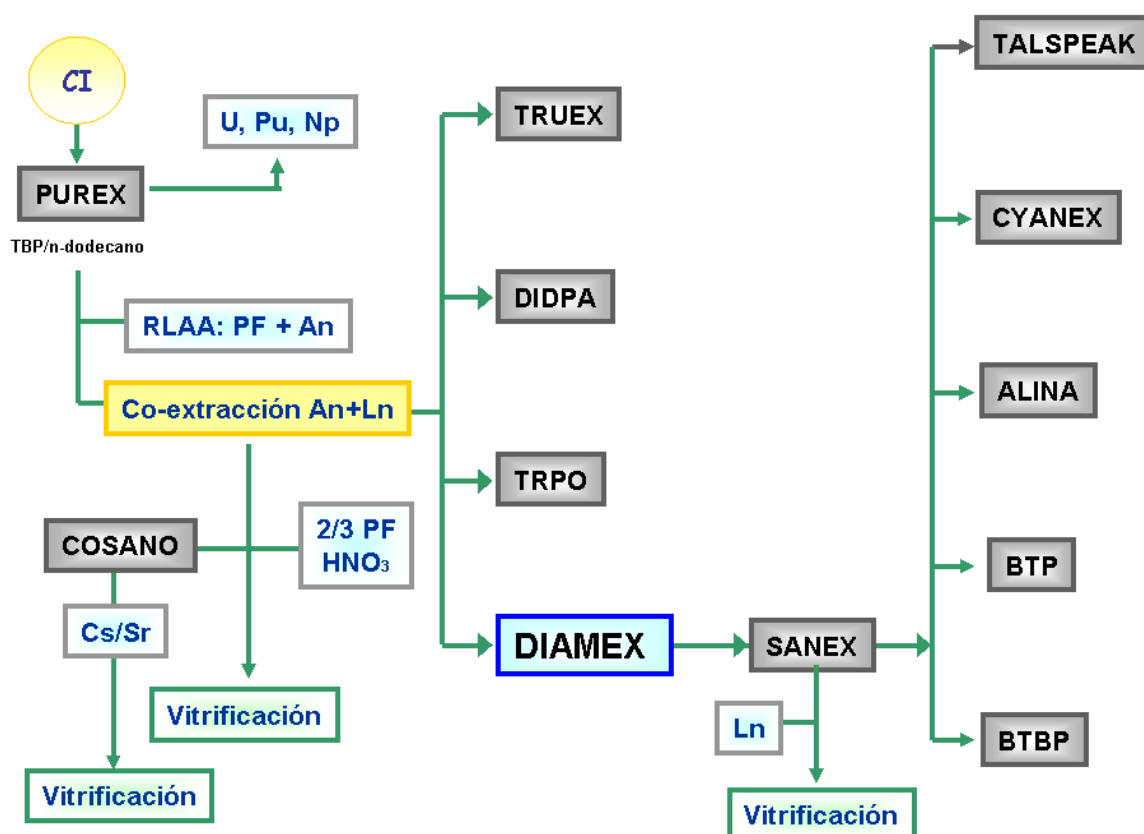
### ***1.1. Procesos de separación hidrometalúrgicos***





Los procesos de separación hidrometalúrgicos utilizados en las plantas industriales de reelaboración están basados en la técnica de extracción líquido-líquido. Esta técnica implica la mezcla de una disolución acuosa, conteniendo los elementos a separar y una disolución orgánica, conteniendo un agente extractante apropiado.

En la Figura 6 se muestran los distintos procesos de separación hidrometalúrgicos que han sido desarrollados y aplicados a escala industrial y piloto en las últimas décadas para separar U, Pu, AM y algunos PF presentes en los CI a partir del proceso PUREX, que es el proceso más antiguo, y el que se aplica actualmente en las plantas industriales de reelaboración del CI.

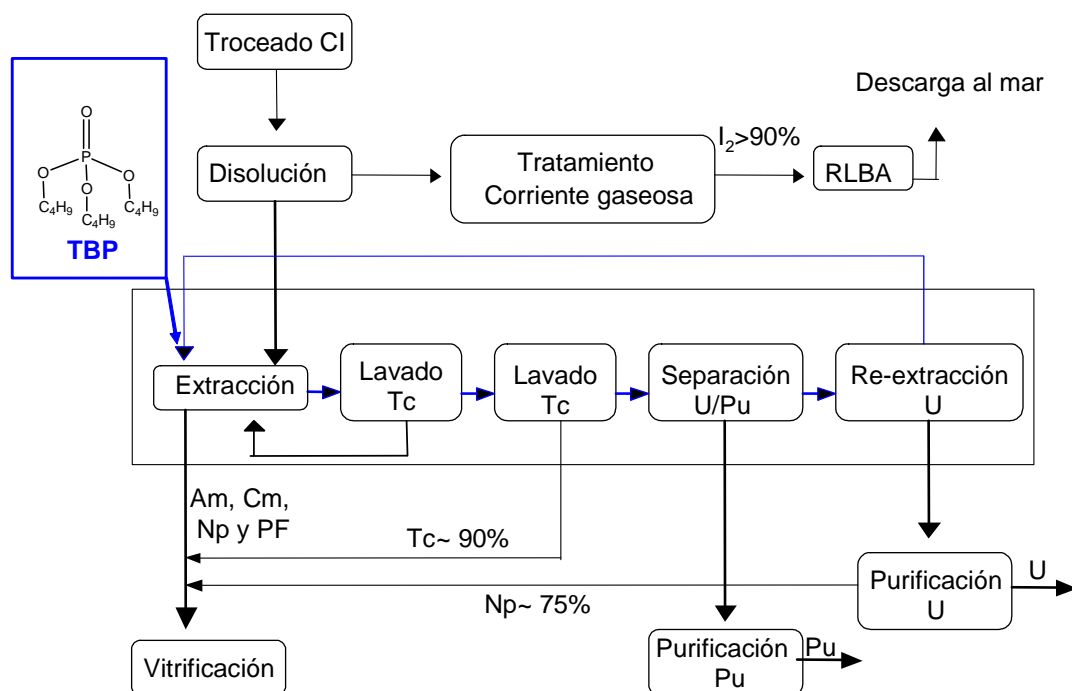


**Figura 6.-** Esquema de los procesos de separación desarrollados para la co-extracción de An(III) + Ln(III) y la extracción selectiva de An(III)

### 1.1.1. Proceso PUREX y PUREX avanzado

Desde la década de los años 50 del siglo pasado, el proceso PUREX (*Plutonium Uranium Refinement by EXtraction*)<sup>55,60</sup> se ha aplicado mundialmente para la reelaboración del CI procedente de la operación de los reactores nucleares comerciales. A pesar de las numerosas mejoras realizadas en el proceso PUREX a lo largo de los años,<sup>55,60</sup> actualmente se utiliza el proceso basado en el concepto original, cuyo esquema general se muestra en la Figura 7.

<sup>60</sup> Suárez, J.A.; de la Huebra, A.; Rodríguez, M.; Piña, G.; Espartero, A.G. *Estudio del Coeficiente de Distribución del Tecnecio en las Principales Etapas del Proceso PUREX*. Proceedings de la XXIX Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española, (2003).



**Figura 7.-** Esquema actual del proceso PUREX

La disolución acuosa resultante de disolver el CI tiene una concentración de ácido nítrico comprendida entre 3 M y 6 M. Esta disolución acuosa se pone en contacto con una disolución orgánica de TBP (*TriButyl Phosphate*, Figura 7) al 30%vol aproximadamente, utilizando como disolvente un hidrocarburo como keroseno o n-dodecano. El TBP extrae selectivamente los actínidos tetravalentes (Pu) y hexavalentes (U), quedando los actínidos pentavalentes (Np) y actínidos trivalentes (Am y Cm) en la disolución acuosa, junto con los PF.

La separación entre U y Pu se lleva a cabo mediante el ajuste de valencia del Pu(IV) a Pu(III) empleando hidracina como agente reductor. El Pu(III) no es extraído por el TBP y se re-extrae en una nueva fase acuosa, permaneciendo el U(VI) en la fase orgánica. El U(VI) extraído por el TBP se re-extrae a una nueva fase acuosa de ácido nítrico diluido, lo que permite la regeneración de la disolución orgánica de TBP para ser usada en posteriores ciclos de extracción. Para conseguir la pureza deseada de U y Pu, es necesario realizar varios ciclos de extracción y re-extracción con TBP y ácido nítrico.

De entre los PF presentes en la disolución del CI es interesante conocer el comportamiento de los elementos I, Se, Zr y Tc, ya que algunos de sus isótopos radiactivos tienen largos periodos de semidesintegración, lo que dificulta la gestión de los residuos generados.

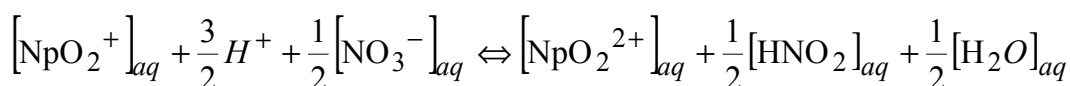
Durante la etapa de disolución del CI, el yodo es oxidado a su estado elemental, que es muy volátil, y liberado como  $I_2$  junto con los gases nobles Kr, Xe y otros radionucleidos, como  $^3H$  y  $^{14}C$ , en la corriente gaseosa que sale del disolventador. Mediante el lavado de esta

corriente gaseosa con una disolución de hidróxido sódico, se recupera toda la cantidad de yodo presente inicialmente en el CI y se gestiona como efluente o residuo líquido de baja actividad (RLBA). Actualmente se están desarrollando sistemas de retención de yodo por adsorción en zeolitas impregnadas con plata.<sup>61</sup>

En el caso del Se(IV) los estudios realizados indican que este elemento permanece con los demás PF y PA en el RLAA.<sup>62,63</sup> El Zr está presente en la disolución del CI como Zr(IV), en la forma catiónica  $ZrO^{2+}$ , y es extraído por el TBP con mucha menor eficiencia que el U y Pu.<sup>61,62,63</sup> Este elemento es eliminado cuantitativamente de la fase orgánica en la etapa de lavado inmediatamente posterior a la extracción de U y Pu.

Aproximadamente entre el 10% y el 20% del Tc presente en el CI permanece como sólido insoluble en forma metálica o de óxido durante el proceso de disolución del CI. El Tc disuelto se encuentra en su estado de oxidación más estable, Tc(VII), en la forma aniónica  $TcO_4^-$  (pertecnetato). Esta especie es extraída por el TBP, pues sustituye a los iones nitrato como contraión en la formación de los correspondientes complejos. La extracción de Tc es un problema importante en el proceso PUREX porque interfiere en los mecanismos de separación de U y Pu, por lo que es necesario implementar una etapa específica para re-extraer el Tc extraído por el TBP. De este modo el Tc re-extraído se gestiona incorporándolo a la corriente principal de los residuos líquidos de alta actividad (RLAA) generados y/o convirtiéndolo en óxido o metal, para su gestión final (almacenamiento o transmutación).<sup>60,62</sup>

En la planta de reelaboración que opera Areva en La Hague (Francia), el 25% del Np se encuentra en el RLAA resultante del primer ciclo de extracción del proceso PUREX, mayoritariamente como Np(V), en su forma  $NpO_2^+$ , que no es extraíble por el TBP, mientras que el 75% restante, Np(IV) y Np(VI), es extraído conjuntamente con el U y separado del mismo en el ciclo posterior de purificación de U. Este comportamiento del Np dentro del proceso PUREX puede ser explicado mediante la siguiente reacción:



**Ecuación 1.-** Comportamiento del Np en el proceso PUREX y PUREX avanzado

La oxidación de Np(V) a Np(VI), según la reacción anterior, requiere la presencia de ácido nitroso que actúa como catalizador de la misma. En el proceso PUREX esta reacción se puede desplazar a la derecha aumentando la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa, consiguiéndose una extracción del Np aproximadamente del 99%.<sup>55,61</sup> En este caso el proceso de separación se denomina proceso PUREX avanzado.

<sup>61</sup> Madic, C.; Lecomte, M.; Baron, P.; Boullis, B. *Separation of Long-Lived Radionuclides from High Active Nuclear Waste*. Comptes Rendus Physique, (2002) 3, p.797.

<sup>62</sup> Suárez, J.A.; Piña, G.; Espartero, A.G.; de la Huebra A.G. *Studies on Behaviour of Selenium and Zirconium in PUREX Process*. Proceedings of OCDE-NEA 6th Exchange Meeting on P&T, Madrid, Spain, (2000).

<sup>63</sup> Suárez, J. A.; Piña, G.; Espartero, A. G.; de la Huebra, A.; Rodríguez, M. *Estudio Del Comportamiento De Algunos Productos De Fisión De Vida Larga En El Proceso PUREX*. DFN/RR-04/II-03 (CIEMAT) (2003).

### 1.1.2. Proceso TRUEX

El proceso TRUEX (*TRansUranium EXtraction*) fue diseñado para separar elementos transuránicos a partir de disoluciones concentradas de ácido nítrico o ácido clorhídrico procedentes de la reelaboración del CI o de operaciones de producción y purificación de Pu. Este proceso fue desarrollado en la década de los años 80 del siglo pasado por Horwitz<sup>64</sup> y Schulz,<sup>65,66,67</sup> ambos en Estados Unidos, para tratar materiales nucleares de defensa. Este proceso se basa en el uso del óxido de octil-fenil-*N,N*,-diisobutylcarbamoilmetilfosfina (CMPO, Figura 8) como agente extractante, al que es necesario añadir TBP para prevenir la formación de tercera fase.

Debido a que los metales tetravalentes y hexavalentes, en concreto Pu(IV) y U(VI), forman complejos muy estables con el CMPO, su re-extracción a la fase acuosa mediante ácido nítrico diluido para regenerar la fase orgánica no es efectiva. Para ello es necesario el uso de compuestos con fuerte poder complejante como son los ácidos di-tiofosfínicos, lo que genera residuos secundarios difíciles de gestionar una vez agotadas las disoluciones orgánicas.<sup>68,69,70</sup> En la Figura 8 se presenta el esquema general del proceso TRUEX.

---

<sup>64</sup> Horwitz, E. P.; Kalina, D. G.; Diamond, H.; Vandegrife, G. F.; Schulz, W. W. The TRUEX Process - A Process for the Extraction of the Transuranic Elements from Nitric Acid Wastes Utilizing Modified PUREX. Solvent. Solvent Extraction and Ion Exchange, (1985), 3(1&2), p.75.

<sup>65</sup> Schulz, W.W.; Horwitz, E.P. *The TRUEX Process: Removal/Recovery of TRU Elements from Acidic Waste Solutions*. I Chem E Symposium Series, (1987), p.103.

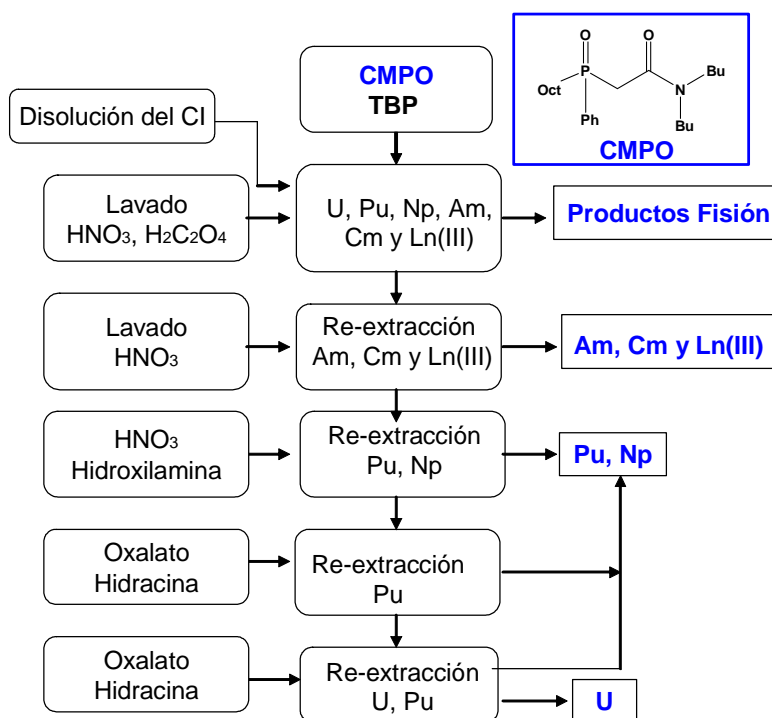
<sup>66</sup> Schulz, W.W.; Horwitz, E.P. *Application of The TRUEX Process To The Decontamination of Nuclear Waste Streams*. International Solvent Extraction Conference, Munich, Germany, (1986), I, p.81.

<sup>67</sup> Schulz, W.W.; Horwitz, E.P. The TRUEX Process and the Management of Liquid TRU Waste. Separation Science and Technology, (1988), 23(12, 13), p.1355.

<sup>68</sup> Nigond, L.; Condamines, N.; Cordier, P.- Y.; Livet, J.; Madic, C.; Cuillerdier, C.; Musikas, C. *Recent Advances in the Treatment of Nuclear Wastes by the Use of Diamide and Picolinamide Extractants*. Conference on Separation Science and Technology for Energy Applications, Gatlinburg, TN, USA, (1993), p.24.

<sup>69</sup> Sätmark, B.; Courson, O.; Malmbeck, R.; Pagliosa, G.; Römer, K.; Glatz, J-P. *Separation of Minor Actinides from a Genuine MA/Ln Fraction*. Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation. Proceedings of OCDE-NEA 6th Exchange Meeting on P&T, Madrid, Spain, (2000), p.279.

<sup>70</sup> Nigond, L.; Musikas, C.; Cuillerdier, C. *Extraction Chemistry of Actinide Cations by N,N,N',N'-Tetraalkyl-2 Alkyl Propene-1,3 Diamides*. CEACONF, (1993), p.11423.



**Figura 8.-** Esquema general del proceso TRUEX

### 1.1.3. Proceso DIDPA

Los estudios para separar actínidos de los demás elementos presentes en los RLAA mediante el uso del ácido di-isodecilsfórico (DIDPA, Figura 9) fueron inicialmente llevados a cabo por Kubota y col.<sup>71,72,73,74</sup> y Morita y col.,<sup>75,76</sup> en el instituto japonés JAERI en los años 80 y 90 del siglo pasado. Los actínidos trivalentes (Am y Cm), tetra y hexavalentes (U, Np y Pu), así como el Np(V) son extraídos desde una disolución de ácido nítrico diluido mediante DIDPA mezclado con TBP en n-dodecano. Aunque el estado de oxidación del Np en la fase acuosa es pentavalente, se reduce rápidamente a Np(IV)<sup>77</sup> en la disolución orgánica, debido a la presencia de DIDPA.

<sup>71</sup> Kubota, M. Technical Report. JAERI-M 83-011, (1983).

<sup>72</sup> Kubota, M.; Dojm, S.; Yamaguchi, I.; Monta, Y.; Yamagishi, I.; Kobayashi, T.; Tam, S. Development of a Partitioning Method for the Management of High Level Liquid Waste. Proceedings of the International Conference on Joint International Waste Management Conference, Kyoto, Japan, GLOBAL '89, (1989), p.537.

<sup>73</sup> Kubota, M. Development of a Partitioning Process for the Management of High-Level Waste. Proceedings of the International Conference on Future Nuclear Systems: Emerging Fuel Cycles and Waste Disposal Options, Seattle, Washington, GLOBAL '93, (1993), p.588.

<sup>74</sup> Kubota, M.; Morita, Y. Preliminary Assessment on Four Group Partitioning Process Developed in JAERI. Proceedings of the International Conference on Future Nuclear Systems: Challenge Towards Second Nuclear Era with Advanced Fuel Cycles, Yokohama, Japan, GLOBAL '97, (1997), p.458.

<sup>75</sup> Morita, Y.; Tani, S.; Kubota, M. Proceedings of the Third International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECORD'91, (1991), p.348.

<sup>76</sup> Morita, Y.; Fujiwara, T.; Shirahashi, K. Proceedings of the International Conference on Evaluation of Emerging Nuclear Fuel Cycle Systems, GLOBAL '95, (1995), p.1163.

<sup>77</sup> Mathur, J.N.; Murali, M.S.; Nash, K.L. *Actinide Partitioning, A Review*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2001), 19(3), p.357.

La separación de los An entre sí se lleva a cabo con re-extracciones sucesivas que incluyen el uso del ácido dietilen-triamino-penta-acético (DTPA, Figura 9), que es un agente complejante utilizado en la separación de actínidos y lantánidos trivalentes (An(III) y Ln(III)). Los resultados obtenidos en ensayos de extracción han puesto de manifiesto que mediante el proceso DIDPA se pueden extraer simultáneamente U, Np, Pu, Am y Cm desde un RLAA ajustando su acidez, según se muestra en el esquema general de la Figura 9.

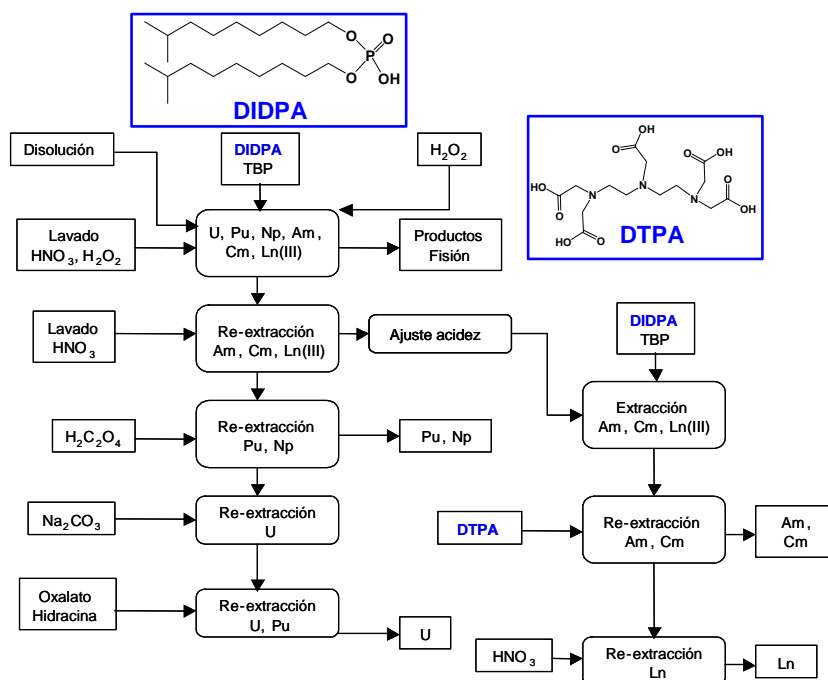


Figura 9.- Esquema general del proceso DIDPA

#### 1.1.4. Proceso TRPO

El proceso TRPO fue desarrollado por Zhu y col.<sup>78,79</sup> en China al final de la década de los años 80 del siglo pasado y está basado en el uso de una mezcla de óxidos de tri-alkilfosfato ( $C_6-C_8$ ) (TRPO) disueltos en un hidrocarburo alifático (keroseno o n-dodecano). En la Figura 10 se muestra el esquema de este proceso con el que es posible extraer en una sola etapa más del 99% de U(VI), Np(IV, VI) y Pu(IV), así como aproximadamente el 95% de Pu(III), An(III) y Ln(III) presentes en disoluciones acuosas con concentraciones de ácido nítrico comprendidas entre 0.2 M y 1 M, utilizando TRPO al 30%vol en keroseno. A concentraciones altas de ácido nítrico ( $\geq 5$  M), los An(III) y los Ln(III) presentan baja afinidad por la mezcla TRPO, por lo que estos elementos pueden ser re-extraídos de la fase orgánica mediante una disolución de ácido nítrico 5.5 M.<sup>80</sup>

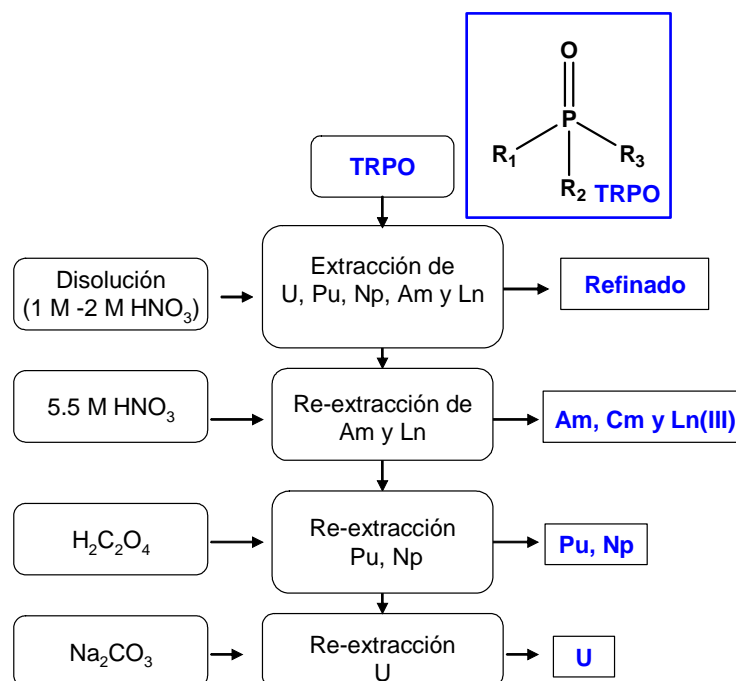
Este proceso presenta varias ventajas como son: su reversibilidad en las etapas de extracción y re-extracción, su miscibilidad con el TBP y sobre todo su elevada capacidad de

<sup>78</sup> Zhu, Y.; Song, C.; Xu, J.; Yang, D.; Liu, B. The Removal of Actinides from High Level Radioactive Waste by TRPO Extraction. Chinese Journal of Nuclear Science Engineering, (1989), 9, p.141.

<sup>79</sup> Jiao, R.; Wang, S.; Fan, S.; Liu, B.; Zhu, Y. Journal of Nuclear Radiochemistry, (1985), 7, p.65.

<sup>80</sup> Song, C.; Xu, J.; Zhu, Y. Journal of Nuclear Radiochemistry, (1992), 14, p.193.

carga. Sin embargo, la extracción de actínidos requiere etapas de separación adicionales como en el caso de los procesos TRUEX y DIDPA. El proceso de extracción de actínidos por TRPO es interferido por la extracción de algunos PF como: Zr, Mo, Ru y Tc.



**Figura 10.-** Esquema general del proceso TRPO

### 1.1.5. Proceso DIAMEX

El proceso DIAMEX (*DIAMide EXtraction*) se comenzó a estudiar en Europa a mediados de los años 90 del siglo pasado.<sup>81</sup> Este proceso está diseñado para separar An(III) y Ln(III) y su principal objetivo es utilizar extractantes que respeten el “principio CHON”, es decir que sólo contengan en sus moléculas átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno, evitando el uso de extractantes conteniendo átomos de azufre o de fósforo en sus moléculas, ya que esto dificulta la gestión final de los residuos secundarios resultantes de la incineración de las disoluciones orgánicas una vez agotadas.<sup>68,69,70</sup>

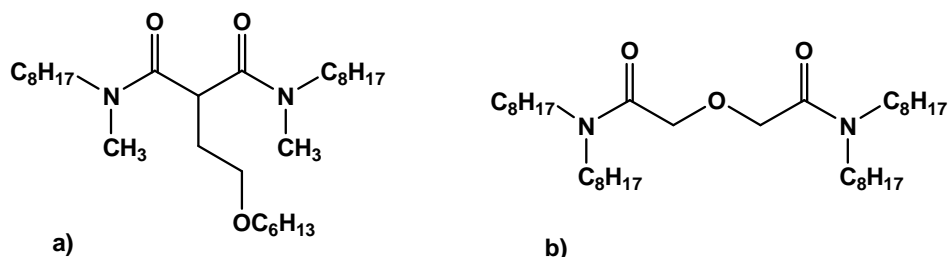
En 1987 Musikas y col.<sup>82</sup> introdujeron el uso de las *N,N,N',N'*-tetraalquil-C-alquil-diamidas, disueltas en alcanos, para la extracción conjunta de An(III) y Ln(III) desde los RLAA procedentes del proceso PUREX y más recientemente, en 2001, Sasaki y col.<sup>83</sup> describieron el uso de tetraalquil derivados de diglicolamidas para el mismo propósito. Los compuestos de

<sup>81</sup> Madic, C.; Blanc, P.; Condamines, N.; Baron, P.; Berthon, L.; Nicol, C.; Pozo, C.; Lecomte, M.; Philippe, M.; Masson, M.; Hequet, C.; Hudson, M. J. *Actinide Partitioning from High-Level Liquid Waste Using DIAMEX Process*. Proceedings of the 4th International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, GLOBAL'94, (1994), p.24.

<sup>82</sup> Musikas, C.; Solvent Extraction for the Chemical Separations of the 5f Elements. *Inorganica Chimica Acta*, (1987), 140, p.197.

<sup>83</sup> Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Tachimori, S. The Novel Extractants, Diglycolamides, for the Extraction of Lanthanides and Actinides in HNO<sub>3</sub>-n-dodecane System. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2001), 19(1), p.91.

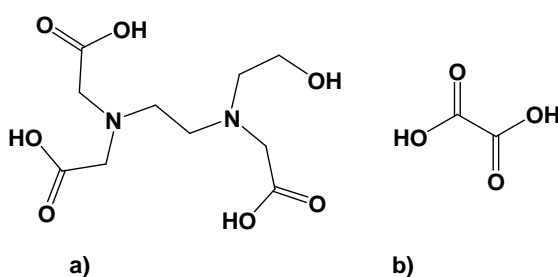
referencia son *N,N*-dimetil-*N,N*-dioctilhexiletoxi-malonamida (**DMDOHEMA**) y *N,N,N,N*-tetraoctil-diglicolamida (**TODGA**), que se muestran en la Figura 11.



**Figura 11.-** Estructuras de los agentes extractantes a) **DMDOHEMA** (malonamida) y b) **TODGA** (diglicolamida)

Las ventajas de este proceso son: que los extractantes extraen eficazmente An(III) y Ln(III) a concentraciones de ácido nítrico elevadas y los complejos formados presentan baja solubilidad en las disoluciones acuosas de ácido nítrico, evitando la necesidad de reajustar la acidez de la fase acuosa; la formación de tercera fase es controlable; son estables frente a la degradación producida por la radiación y la hidrólisis, y es posible su incineración, facilitando la gestión de los residuos secundarios, una vez agotadas las disoluciones orgánicas.<sup>68,69,70</sup>

A pesar de que se pudo demostrar que el 99.9% del Am y Cm presentes en el RLAA podía ser recuperado en 16 etapas, la principal desventaja de este proceso es la parcial co-extracción junto con los AM de determinados metales, tales como Zr, Mo, Ru, Pd y Fe. El uso de agentes complejantes comerciales añadidos a la disolución acuosa consigue reducir su extracción (ácido *N*-(2-hidroxietil)-etilendiamin-*N,N',N'*-triacético, HEDTA y ácido oxálico o ácido etanodioico, Figura 12).<sup>84,85</sup>



**Figura 12.-** Estructuras de los compuestos: a) HEDTA y b) ácido oxálico

El esquema general del proceso DIAMEX se muestra en la Figura 13. Como se indica, la fracción obtenida de An(III) y Ln(III) alimenta el siguiente proceso, dedicado a la separación

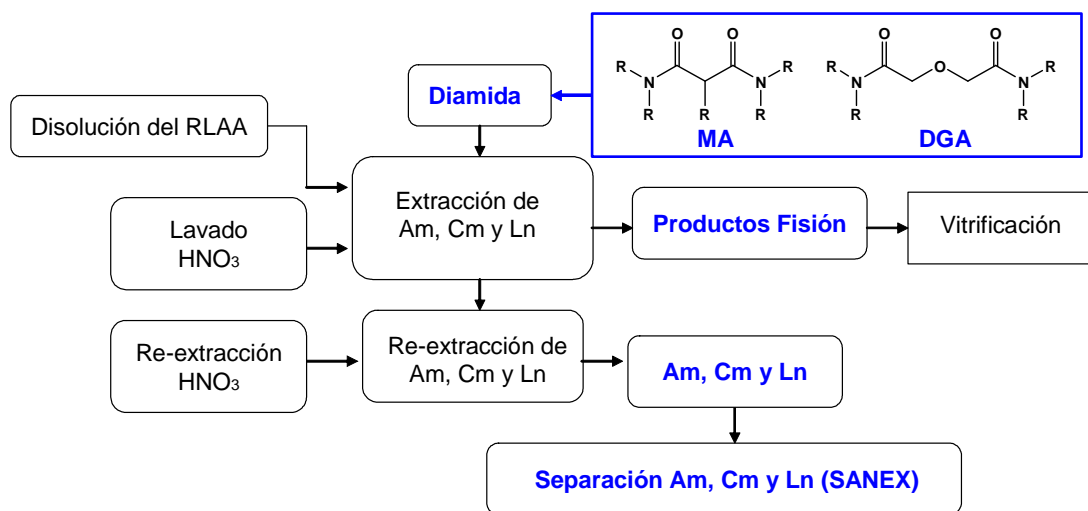
<sup>84</sup> Courson, O.; Malmbeck R.; Pagliosa, G.; Römer, K.; Sätmark, B.; Glatz J-P. *Partitioning of Minor Actinides from HLLW Using the DIAMEX process. Part 1 – Demonstration of Extraction Performances and Hydraulic Behaviour of the Solvent in a Continuous Process*. Radiochimica Acta, (2000), 88, p.857.

<sup>85</sup> Malmbeck R.; Courson, O.; Pagliosa, G.; Römer, K.; Sätmark, B.; Glatz J-P.; Baron P. *Partitioning of Minor Actinides from HLLW Using the DIAMEX Process. Part 2 – “Hot” Continuous Counter-Current Experiment*. Radiochimica Acta, (2000), 88, p.865.



selectiva de An(III), que se denomina proceso SANEX (Selective ActiNide Extraction).<sup>47,69,86,87,88,89</sup>

Aunque en el proceso DIAMEX la formación de tercera fase es controlable, es un parámetro crítico que dificulta su implementación a escala industrial, por lo que la organización supramolecular de las disoluciones orgánicas ha sido ampliamente estudiada.<sup>90</sup>



**Figura 13.-** Esquema general del proceso DIAMEX

Se han desarrollado distintos diagramas de flujo del proceso DIAMEX usando disoluciones orgánicas de compuestos malonamida<sup>91,92</sup> y diglicolamida<sup>93,94,95,96,97</sup> y

<sup>86</sup> Hill, C.; Heres, X.; Calor, J.N.; Guillaneux, D.; Mauborgne, B.; Rat, B.; Rivalier, P.; Baron, P. *Trivalent Actinides/Lanthanides Separation Using Bis-Triazinyl-Pyridines*. Proceedings of the International Conference on Future Nuclear Systems, Jackson Hole, Wyoming, GLOBAL '99, (1999), p.29.

<sup>87</sup> Mathur, J.N.; Murali, M.S.; Nash, K.L. *Actinide Partitioning: a Review*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2001), 19, p.357.

<sup>88</sup> Madic, C.; Hudson, M.J.; Liljenzin, J-O.; Glatz, J-P.; Nannicini, R.; Facchini, A.; Kolarik, Z.; Odoj, R. Programm of Nuclear Energy, (2002), 40, p.523.

<sup>89</sup> Hudson, M.J. *Some New Strategies for the Chemical Separation of Actinides and Lanthanides*. Czechoslovak Journal of Physics, (2003), 53, p.305.

<sup>90</sup> Bauduin, P.; Testard, F.; Berthon, L.; Zemb, T. Relation Between the Hydrophile/Hydrophobe Ratio of Malonamide Extractant And the Stability of the Organic Phase: Investigation At High Concentrations. Physical Chemistry Chemical Physics, (2007), 9, p.3776.

<sup>91</sup> Facchinia, A.; Amato, L.; Modolo, G.; Nannicini, R.; Madic, C.; Baron, P. *Transient- and Steady-State Concentration Profiles in a DIAMEX-Like Counter-Current Process for An(III) Ln(III) Separation*. Separation Science and Technology, (2000), 35(7), p.1055.

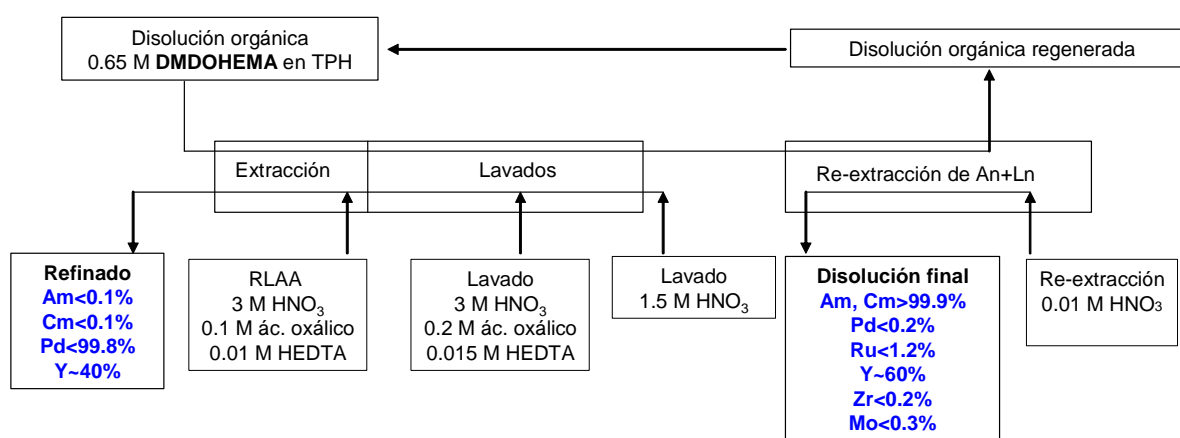
<sup>92</sup> Modolo, G.; Vijgen, H.; Serrano-Purroy, D.; Christiansen, B.; Malmbeck, R.; Sorel, C.; Baron, P. *DIAMEX Counter-Current Extraction Process for Recovery of Trivalent Actinides from Simulated High Active Concentrate*. Separation Science and Technology, (2007), 42, p.439.

<sup>93</sup> Modolo, G.; Asp, H.; Schreinemachers, C.; Vijgen, H. Recovery of Actinides and Lanthanides from High-Level Liquid Waste by Extraction Chromatography Using **TODGA**+TBP Impregnated Resins. Radiochimica Acta, (2007), 95, p.391.

<sup>94</sup> Modolo, G.; Asp, H.; Schreinemachers, C.; Vijgen, H. Development of A **TODGA** Based Process for Partitioning of Actinides from PUREX Raffinate Part I: Batch Extraction Optimization Studies and Stability Test. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2007), 25, p.703.

<sup>95</sup> Modolo, G.; Asp, H.; Vijgen, H.; Malmbeck, R.; Magnusson, D.; Sorel, C. Demonstration of a **TODGA** Based Continuous Counter-Current Extraction Process for the Partitioning of Actinides From a Simulated PUREX Raffinate, Part II: Centrifugal Contactor Runs. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2008), 26, p.62.

disoluciones acuosas de RLAA procedentes del proceso PUREX. Para la implementación de estos procesos se ha probado la utilización de diversos equipos de extracción líquido-líquido, como son los contactores centrífugos y los mezcladores-sedimentadores. En el año 2000 se realizó un ensayo con un RLAA real en celda caliente en la instalación ATALANTE<sup>85</sup> (CEA-DEN, Marcoule, Francia) empleando contactores centrífugos. El esquema general del proceso utilizado se muestra en la Figura 14. Simultáneamente, se realizaron ensayos similares en las instalaciones del JRC-ITU<sup>92</sup> y, además de excelentes rendimientos de recuperación de An(III) y altos factores de descontaminación para Zr y Mo, se confirmó la eficiencia del reactivo HEDTA para inhibir la extracción de Pd. Con estos ensayos se comprobó la idoneidad de los contactores centrífugos y se confirmó la posibilidad de reciclar el disolvente DIAMEX al menos seis ciclos de extracción.



**Figura 14.-** Esquema general del proceso DIAMEX con un RLAA real, realizado en la instalación ATALANTE (CEA-DEN, Marcoule) en 2000<sup>85</sup>

### 1.1.6. Proceso SANEX

Está demostrado experimentalmente que los compuestos que presentan átomos donadores débiles en sus moléculas (nitrógeno y azufre) extraen selectivamente An(III) frente a Ln(III). Este hecho es la base de los estudios de nuevos ligandos que conduzcan a la separación selectiva de los An(III). El nombre general de estos procesos es SANEX (Selective ActiNide Extraction).<sup>47,69,98,99,100,101</sup>

<sup>96</sup> Magnusson, D.; Christiansen, B.; Glatz, J.- P. Demonstration of a **TODGA** Based Extraction Process for the Partitioning of Minor Actinides From a PUREX Raffinate. Part: III: Centrifugal Contactor Run Using Genuine Fuel Solution. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2009), 27, p.26.

<sup>97</sup> Ansari, S. A.; Prabhu, D. R.; Gujar, R. B.; Kanekar, A. S.; Rajeswari, B.; Kulkarni, M. J.; Murali, M. S.; Babu, Y.; Natarajan, V.; Rajeswari, S.; Suresh, A.; Manivannan, R.; Antony, M. P.; Srinivasan, T. G.; Manchada, V. K. *Counter-Current Extraction of Uranium and Lanthanides from Simulated High Level Waste Using NNN'N'-Tetraoctyl Diglycolamide*. *Separation and Purification Technology*, (2009), 66, p.118.

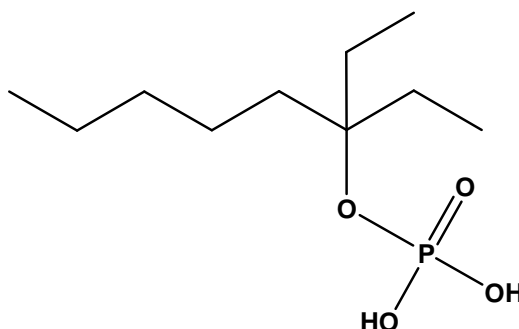
<sup>98</sup> Hill, C.; Heres, X.; Calor, J.N.; Guillaneux, D.; Mauborgne, B.; Rat, B.; Rivalier, P.; Baron, P. *Trivalent Actinides/Lanthanides Separation Using Bis-Triazinyl-Pyridines*. *Proceedings of the International Conference on Future Nuclear Systems*, Jackson Hole, Wyoming, GLOBAL '99, (1999), p.29.

<sup>99</sup> Mathur, J.N.; Murali, M.S.; Nash, K.L. *Actinide Partitioning: a Review*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2001), 19, p.357.

<sup>100</sup> Madic, C.; Hudson, M.J.; Liljenzin, J-O.; Glatz, J-P.; Nannicini, R.; Facchini, A.; Kolarik, Z.; Odoj, R. *Programm of Nuclear Energy*, (2002), 40, p.523.

### 1.1.6.1. Proceso TALSPEAK

El proceso TALSPEAK (*T*ri*v*alent *A*ctinide *L*anthanide *S*eparation by *P*hosphorus *E*xtractants and *A*queous *K*omplexes) fue desarrollado en Estados Unidos por Weaver y Kappelmann<sup>102</sup> en la década de los años 60 del siglo pasado y se puede considerar un proceso de referencia para la separación de elementos An(III) y Ln(III) entre sí.<sup>54</sup> El proceso TALSPEAK está basado en el uso de DTPA (Figura 9) como agente complejante selectivo de An(III).



**Figura 15.-** Estructura del agente extractante HDEHP

Los elementos An(III) y Ln(III) son extraídos por el ácido di-(2-etilhexil)fosfórico (HDEHP, Figura 15) de donde posteriormente se re-extraen los An(III) mediante una disolución acuosa conteniendo DTPA y un ácido hidroxicarboxílico, como por ejemplo ácido láctico, glicólico o cítrico.<sup>103,104</sup> Los elementos Ln(III) pueden ser seguidamente re-extraídos a una fase acuosa mediante ácido nítrico 6 M.

Una desventaja del proceso TALSPEAK es que, en la degradación radiolítica de HDEHP, se forman productos de degradación que contienen fósforo en sus moléculas lo que dificulta la gestión final de las disoluciones orgánicas una vez agotadas.<sup>68,69,70</sup> Además, industrialmente no es viable, por la necesidad de un control preciso y constante del pH.

En los últimos años se han propuesto y ensayado un gran número de compuestos para extraer selectivamente An(III) en presencia de Ln(III) en disoluciones acuosas de ácido nítrico diluido procedentes de la co-extracción de An(III) + Ln(III) mediante el proceso DIAMEX,<sup>105,106,107,108</sup> clasificados en dos grupos, basándose en la naturaleza química de los

<sup>101</sup> Hudson, M.J. *Some New Strategies for the Chemical Separation of Actinides and Lanthanides*. Czechoslovak Journal of Physics, (2003), 53, p.305.

<sup>102</sup> Weaver, B.; Kappelmann, F.A. TALSPEAK: A New Method of Separating Americium and Curium from Lanthanides by Extraction from an Aqueous Solution of Aminopolyacetic Acid Complex with Monoacidic Phosphate or Phosphonate. ORNL-3559, (1964).

<sup>103</sup> Persson, G.E.; Svantesson, S.; Wingefors, S.; Liljenzin, J. O. Hot Test of a TALSPEAK Procedure for Separation of Actinides and Lanthanides Using Recirculating DTPA-Lactic Acid Solution. Solvent Extraction and Ion Exchange, (1984), 2, p.89.

<sup>104</sup> Del Cul, G.D., Bond, W.D., Toth, L.M., Davis, G.D., Dai, S., Metcalf, D.H. Citrate-Based TALSPEAK Lanthanide-Actinide Separation Process. ORNL/TM-12784, (1994).

<sup>105</sup> Dam, H. H.; Reinhoudt, D.N.; Verboom, W. *Multicoordinate Ligands for Actinide/Lanthanide Separations*. Chemical Society Reviews Articles, (2007), 36, p.367.

extractantes empleados: aquellos que emplean ligandos que poseen S como átomo donador y aquellos que utilizan ligandos neutros que poseen N.

#### 1.1.6.2. Extractantes con átomos de azufre (Procesos Cyanex y ALINA)

A mediados de la década de los años 90 del siglo pasado, Zhu<sup>109</sup> publicó unos excelentes resultados para la separación de An(III) y Ln(III) utilizando el extractante Cyanex 301, que es un producto comercial compuesto principalmente por el ácido (2,4,4-trimetilpentil) ditioposfínico (Figura 16a) que contiene impurezas que afectan negativamente a su capacidad de extracción. Si se utiliza Cyanex 301 en crudo no se produce la extracción selectiva de An(III) frente a Ln(III), a menos que el extractante sea purificado mediante saponificación, en cuyo caso se obtienen elevados factores de separación. Así, cuando Cyanex 301 se purifica mediante precipitación de su sal amónica se llegan a obtener factores de separación de An(III) y Ln(III) de aproximadamente 6000, aunque la principal desventaja de este sistema extractante es que necesita un ajuste de pH de la disolución acuosa entre 3.5 y 4.0.

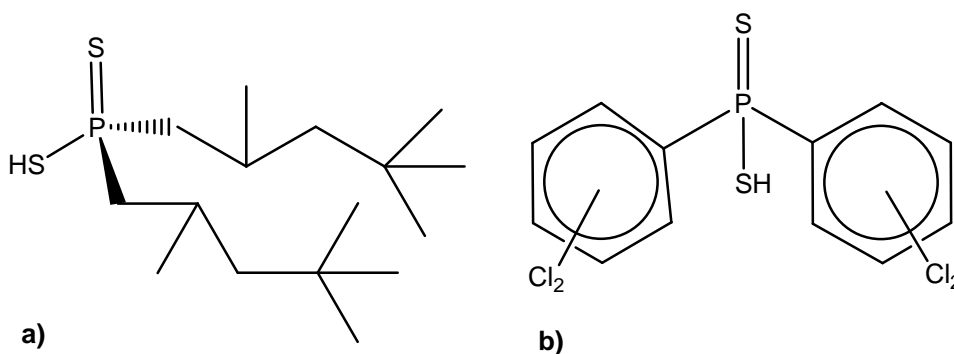


Figura 16.- Estructura de los agentes extractantes a) Cyanex 301 y b)  $(\text{Cl}_2\text{Ph})_2\text{PSSH}$

Estudios realizados por Jarvinen y col.<sup>110</sup> y Hill y col.<sup>111</sup> han demostrado que la mezcla sinérgica<sup>112</sup> Cyanex 301 y TBP es un eficiente extractante selectivo de An(III), con factores de separación mayores de 10000, para valores de pH de la fase acuosa en torno a 2.

<sup>106</sup> Ekberg, C.; Fermvik, A.; Retegan, T.; Skarnemark, G.; Foreman, M.R.S.J.; Hudson, M.; Englund, S.; Nilsson, M. An Overview and Historical Look Back At the Solvent Extraction Using Nitrogen Donor Ligands To Extract and Separate An(III) from Ln(III). *Radiochimica Acta*, (2008), 96, p.225.

<sup>107</sup> Kolarik, Z. *Complexation and Separation of Lanthanides(III) and Actinides(III) by Heterocyclic N-Donors in Solutions*. *Chem. Rev.* (2008), 108, p.4208.

<sup>108</sup> Mincher, B. J.; Modolo, G.; Mezyk, S. P. Review: The Effects of Radiation Chemistry on Solvent Extraction 4: Separation of the Trivalent Actinides and Considerations for Radiation-Resistant Solvent Systems *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2010), 28(4), p.415.

<sup>109</sup> Zhu, Y. The Separation of Americium from Light Lanthanides by Cyanex 301 Extraction. *Radiochimica Acta*, (1995), 68, p.95.

<sup>110</sup> Jarvinen, G.D.; Barrans, J.R.E.; Schroeder, N.C. Selective Extraction of Trivalent Actinides from Lanthanides with Dithiophosphinic Acids and Tri-N-Butyl Phosphate. *Separations of Elements*, (1995).

<sup>111</sup> Hill, C.; Madic, C.; Baron, P.; Ozaw, M.; Tanaka, Y. *Americium(III)/Trivalent Lanthanides Separation Using Organothiophosphinic Acids*. *Proceedings of the International Conference on Future Nuclear Systems*, Yokohama, Japan, GLOBAL '97, (1997), p.1490.

<sup>112</sup> **Efecto sinérgico**, da como resultado efectos combinados o aditivos de dos o más efectos, que resultan ser mayores que la suma de ellos.

El proceso ALINA (Actinide Lanthanide Intergroup separation in Acidic medium), fue desarrollado por Modolo y Odoj.<sup>113</sup> Estos autores sintetizaron compuestos derivados del Cyanex 301, en los que se había sustituido el grupo 2,4,4-trimetilpentil por un anillo fenilo halogenado, dando lugar al ácido bis(diclorofenil)-ditiofosfínico ((Cl<sub>2</sub>Ph)<sub>2</sub>PS(SH)), Figura 16b), que presenta buenas propiedades de extracción y estabilidad química cuando se usa en mezcla sinérgica con TBP o con óxido de trioctilfosfina (TOPO), obteniéndose factores de separación entre An(III) y Ln(III) mayores de 20 en el intervalo de concentración de ácido nítrico entre 0.1 M y 1.0 M.

La principal ventaja del proceso ALINA es que, si fuese necesario, puede aumentarse la concentración de ácido nítrico en la disolución acuosa, hasta un valor de 1.5 M, incrementándose la eficiencia de la separación entre An(III) y Ln(III). Este proceso ha sido probado con RLAA reales, sin embargo el procedimiento para la regeneración del disolvente no ha sido definido aún. La desventaja más importante de este proceso es que no puede llevarse a cabo la incineración de la disolución orgánica agotada al contener azufre y fósforo en su molécula.<sup>68,69,70</sup>

#### 1.1.6.3. Extractantes con átomos de nitrógeno (BTP, BTBP)

El compuesto tripiridiltriazina (TPTZ, Figura 17) es un ligando heterocíclico tridentado N-donador con capacidad para extraer selectivamente An(III) frente a Ln(III) cuando se usa en mezcla sinérgica con un intercambiador de cationes. Este ligando fue introducido en la década de los años 80 del siglo pasado por Vitorge.<sup>114</sup> En el CEA (Francia) se han llevado a cabo ensayos a escala de laboratorio con este compuesto utilizando disoluciones simuladas a concentración de trazas, consiguiéndose aceptables factores de separación entre An(III) y Ln(III).<sup>115,116,117</sup> Kolarik y col.<sup>118</sup> diseñaron en la década de los años 90 del siglo pasado una familia de moléculas TPTZ capaz de extraer selectivamente An(III) de una mezcla de An(III) y Ln(III) presentes en disoluciones de ácido nítrico diluidas (HNO<sub>3</sub> < 1 M). Varios grupos de investigación europeos han realizado estudios para mejorar las características de selectividad y estabilidad hidrolítica del proceso, utilizando derivados lipofílicos de TPTZ.<sup>119,120,121</sup>

<sup>113</sup> Modolo, G.; Odoj, R. The Separation of Trivalent Actinides from Lanthanides by Dithiophosphinic Acids from HNO<sub>3</sub> Acid Medium. *Journal Alloys of Compounds*, (1998) p.271.

<sup>114</sup> Vitorge, P. Lanthanides and Trivalent Actinides Complexation by Tripyridyl Triazine, Applications To Liquid-Liquid Extraction. CEA-R-5270, (1984).

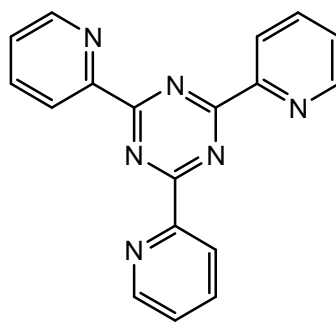
<sup>115</sup> Vitart, X.; Musikas, C.; Pasquiou, J. P.; Hoel, P. *Actinide-Lanthanide Counter-Current Separation in a Set of Mixer-Settlers*. International Conference on Actinides, (1985), CEA-CONF-8192.

<sup>116</sup> Musikas, C.; Vitart, X.; Pasquiou, J. P.; Hoel, P. *Actinides-Lanthanides Group Separation in Mixer Settler*. Proceedings of the International Conference on Separation Science, ACS'191, (1986), CEA-CONF-8571.

<sup>117</sup> Musikas, C.; Condamines, N.; Cuillerdier, C. *Advance in Actinide Separations by Solvent Extraction. Research and Applications*. Proceedings of the International Conference on Solvent Extraction, Kyoto, Japan, GLOBAL '90, (1990), CEA-CONF-10385.

<sup>118</sup> Kolarik, Z.; Schuler, R.; Muellich, U. *Partition of High-Level Radioactive Wastes*. Final Report, EUR-16958-EN, (1996).

<sup>119</sup> Drew, M.G.B.; Iveson, P.B.; Hudson, M.J.; Liljenzin, J.O.; Sputh, L.; Cordier, P-Y.; Enarsson, A.; Hill, C.; Madic, C. *Separation of Americium(III) and Europium(III) with Tridentate Heterocyclic Nitrogen Ligands and Crystallographic Studies of Complexes Formed by 2,2':6',2'-Terpyridine with the Lanthanides*. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, (2000), p.821.



**Figura 17.-** Estructura del agente extractante TZTP

Posteriormente se desarrollaron los compuestos llamados *BTP*<sup>122,123,124,125</sup> (bis-triazinil-1,2,4-piridinas, Figura 18a). Con estos nuevos compuestos se realizaron ensayos utilizando disoluciones reales de RLAA procedentes del proceso DIAMEX y se observó que la concentración de ligando en la disolución orgánica decrecía por problemas de estabilidad hidrolítica y radiolítica. Se sintetizaron nuevos ligandos basados en la estructura de las BTP pero con las posiciones más lábiles protegidas dando lugar a las *BTBP*<sup>126,127,128,129,130,131,132</sup> (bis-triazinil bipyridinas, Figura 18b).

<sup>120</sup> Drew, M. G. B.; Hudson, M. J.; Iveson, P. B.; Russell, M. L.; Liljenzin, J. O.; Sklberg, M.; Sputh, L.; Madic, C. Theoretical and Experimental Studies of the Protonated Terpyridine Cation. Ab Initio Quantum Mechanical Calculations and Crystal Structures of Two Different Ion Pairs Formed Between Protonated Terpyridine Cations and Nitrate Lanthanate(III) Ions. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, (1998), p.2973.

<sup>121</sup> Cordier, P.- Y.; Hill, C.; Baron, P.; Madic, C.; Hudson, M. J.; Liljenzin, J. O. Am(III)/Eu(III) Separation At Low Ph Using Synergistic Mixtures Composed of Carboxylic Acids and Neutral Nitrogen Polydentate Ligands. *Journal Alloys of Compounds*, (1998) 738, p.271.

<sup>122</sup> Drew, M.G.B.; Guillaneux, D.; Hudson, M. J.; Iveson, P.B.; Madic C. *Unusual Complexes Formed by the Early Lanthanides with 2,6-bis(5,6-dialkyl-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridines*. *Inorganic Chemistry Communications*, (2001), 4, p.462.

<sup>123</sup> Boucher, C.; Drew, M.G.B.; Giddings, P.; Harwood, L. M.; Hudson, M. J.; Iveson, P. B.; Madic, C. *12-Coordinate Complexes Formed by the Early Lanthanide Metals with 2,6-Bis(-1,2,4-Triazin-3-Yl)-Pyridine*. *Inorganic Chemistry Communications*, (2002), 5, p.596.

<sup>124</sup> Colette, S.; Amekraz, B.; Madic, C.; Berthon, L.; Cote, G.; Moulin, C. *Use of Electrospray Mass Spectrometry, (ESI-MS) for the Study of Europium(III) Complexation with Bis(Dialkyltriazinyl)Pyridines and Its Implications in the Design of New Extracting Agents*. *Inorganic Chemistry Communications*, (2002), 41, p.7031.

<sup>125</sup> Denecke, M.A.; Rossberg, A.; Panak, P. J.; Weigl, M.; Schimmelpfennig, B.; Geist, A. *Characterization and Comparison of Cm(III) and Eu(III) Complexed with 2,6-Di(5,6-Dipropyl-1,2,4-Triazin-3-Yl)Pyridine Using EXAFS, TRFLS, and Quantum-Chemical Methods*. *Inorganic Chemistry*, (2005), 44, p.8418.

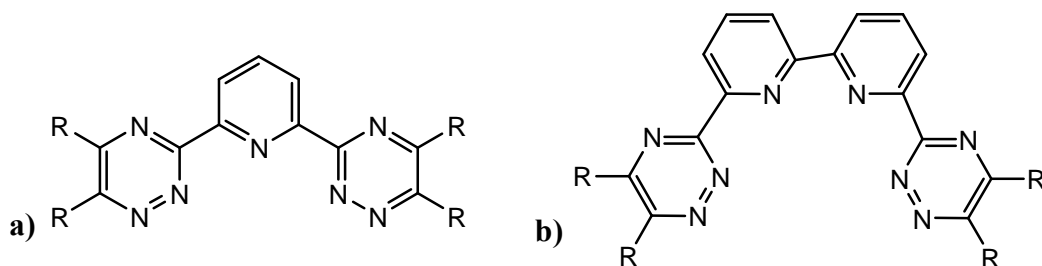
<sup>126</sup> Drew, M.G.B.; Foreman, M.R.S.J.; Hill, C.; Hudson, M. J.; Madic, C. *6,6'-Bis-(5,6-Diethyl-[1,2,4]Triazin-3-Yl)-2,2'-Bipyridyl the First Example of a New Class of Quadridentate Heterocyclic Extraction Reagents for the Separation of Americium(III) and Europium(III)*. *Inorganic Chemistry Communications*, (2005), 8, p.239.

<sup>127</sup> Trumm, S.; Lieser, G.; Foreman, M.R.S.J.; Panak, P. J.; Geist, A.; Fanghanel, T. *A TRFLS Study on the Complexation of Cm(III) and Eu(III) with 4-T-Butyl-6,6'-Bis-(5,6-Diethyl-1,2,4-Triazin-3-Yl)-2,2'-Bipyridine in a Water/2-Propanol Mixture*. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, (2010), 39, p.923.

<sup>128</sup> Hubscher-Bruder, V.; Haddaoui, J.; Bouhroum, S.; Arnaud-Neu, F. *Recognition of Some Lanthanides, Actinides, and Transition-And Heavy-Metal Cations by N-Donor Ligands : Thermodynamic and Kinetic Aspects*. *Inorganic Chemistry*, (2010), 49, p.1363.

<sup>129</sup> Foreman, M.R.S.J.; Hudson, M.J.; Drew, M.G.B.; Hill, C.; Madic, C. *Complexes Formed Between the Quadridentate, Heterocyclic Molecules 6,6-Bis-(5,6-Dialkyl-1,2,4-Triazin-3-Yl)-2,2'-Bipyridine (BTBP) and Lanthanides(III): Implications for the Partitioning of Actinides(III) and Lanthanides(III)*. *Journal of the Chemical Society Dalton Transactions*, (2006), p.1645.

<sup>130</sup> Berthet, J-C.; Thuéry, P.; Foreman, M.R.S.J.; Ephritikhine, M. *First 5f-Element Complexes with the Tetradentate BTBP Ligand. Synthesis and Crystal Structure of Uranyl(VI) Compounds with CyMe4BTBP*. *Radiochimica Acta*, (2008), 96, p.189.



**Figura 18.-** Estructura general de los agentes extractantes a) BTP y b) BTBP

El problema de estos nuevos compuestos BTBP es que la cinética de extracción de An(III) es muy lenta, por lo que es necesario añadir un compuesto que favorezca la transferencia de materia entre las disoluciones acuosa y orgánica, y facilite la extracción de los nitratos de los An(III) a la fase orgánica. En estas condiciones, utilizando el compuesto n-propil-BTBP, se realizaron ensayos con una disolución de RLAA real procedente del proceso DIAMEX en el CEA-DEN (Marcoule, Francia).<sup>133</sup> Los resultados de este estudio fueron muy satisfactorios, recuperándose el 99.9% del Am y el 99.8% del Cm con excelentes factores de separación, especialmente para los Ln(III) más ligeros.

#### 1.1.7. Proceso UREX y UREX+

En el año 1999, el Departamento de Energía de EEUU propuso una variación del proceso PUREX para el tratamiento de los residuos nucleares civiles, desarrollado principalmente por el Argonne National Laboratory (ANL). Este nuevo proceso se denomina proceso UREX (*URanium EXtraction*, Figura 19) y con él se consiguen separar el 99.9% del U y más del 95% del Tc de los demás An y PF presentes en los Cl. Para ello se adiciona ácido acetohidroxámico (AHA,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{ONHOH}$ ) a la corriente de lavado posterior a la etapa de extracción con TBP. El AHA forma complejos estables con Pu(IV) y Np(VI), reduciéndolos en unos pocos minutos a Pu(III) y Np(V), evitando su extracción por el TBP.<sup>134,135,136</sup>

Durante los procesos de evaporación en las distintas etapas de tratamiento de los residuos, el AHA se descompone en productos gaseosos, no generando ningún residuo sólido. Una vez separado el U, así como el yodo y el Tc mediante el proceso UREX, el refinado resultante es tratado mediante procesos pirometalúrgicos para recuperar el resto de

<sup>131</sup> Geist, A.; Hill, C.; Modolo, G.; Foreman, M.R.S.J.; Weigl, M.; Gompper, K.; Hudson, M.J. 6,6'-Bis (5,5,8,8-Tetramethyl-5,6,7,8-Tetrahydro-Benzo[1,2,4]Triazin-3-Yl) [2,2']Bipyridine, An Effective Extracting Agent for the Separation of Americium(III) and Curium(III) From the Lanthanides. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2006), 24, p.463.

<sup>132</sup> Hudson, M.J.; Boucher, C.E.; Braekers, D.; Desreux, J.F.; Drew, M.G.B.; Foreman, M.R.S.J.; Harwood, L.M.; Hill, C.; Madic, C.; Marken, F.; Youngs, T.G.A. *New Journal of Chemistry*, (2006), 30, p.1171.

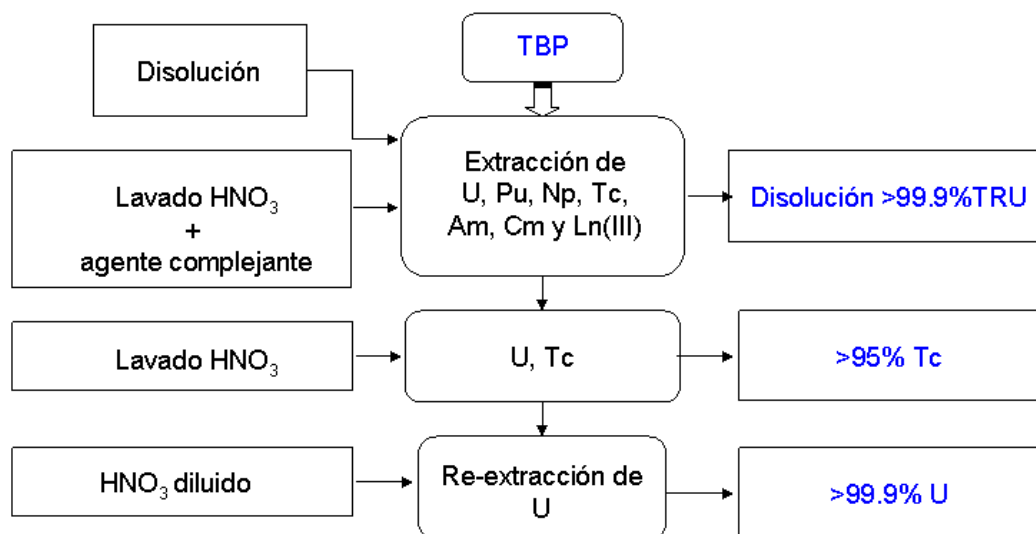
<sup>133</sup> Magnusson, D.; Christiansen, B.; Foreman, M.; Geist, A.; Glatz, J. P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C. *Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors using the CyMe<sub>4</sub>-BTBP Molecule on a Geniune Fuel Solution*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2009), 27, p.97.

<sup>134</sup> Taylor, R.J.; May, I. *The Reduction of Actinide Ions by Hydroxamic Acids*. *Czechoslovak Journal of Physics*, (1999), 49(1), p.617.

<sup>135</sup> Chung, D. Y.; Lee, E. H. *The Reduction of Np(VI) by Acetohydroxamic Acid in Nitric Acid Solution*. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, (2005), 26, p.1692.

<sup>136</sup> Rudisill, T. S.; Thompson, M. C.; Norato, M. A.; Kessinger, G. F.; Pierce, R. A.; Johnson, J. D. *Demonstration of the UREX Solvent Extraction Process with Dresden Reactor Fuel*. Technical report, WSRC-MS-2003-00089, Rev. 1, (2003).

los actínidos, incluyendo el Pu. De este modo, según la política de EEUU, queda garantizada la no proliferación<sup>137,138</sup> al no separarse selectivamente Pu.



**Figura 19.-** Esquema general del proceso UREX

Posteriormente se desarrolló el proceso UREX+, también en el ANL, cuyo esquema general se muestra en la Figura 20, que consiste en 5 etapas de extracción consecutivas que separan los distintos elementos presentes en los CI en siete fracciones. De la disolución del CI, se recuperan U y Tc mediante el proceso UREX, con elevados rendimientos. Seguidamente se recuperan Cs y Sr con una disolución mezcla de COSANO (Figura 21) y polietilenglicol (PEG). Después de un ajuste de la disolución resultante, en la que se eliminan los agentes complejantes reductores presentes por tratamiento térmico y aumento de la concentración de ácido nítrico, se consigue la separación de Np y Pu mediante el proceso NPEX (Neptunium Plутonium Extraction), en el que se utiliza TBP como agente extractante. Se aplica seguidamente el proceso TRUEX (apartado 0) para la separación de los An(III) y los Ln(III), para posteriormente separar selectivamente los An(III) utilizando Cyanex 301 (Figura 16).

<sup>137</sup> **Proliferación:** la utilización indebida de instalaciones del ciclo del combustible nuclear, de tecnología o de materiales nucleares para lograr la posesión, fabricación o almacenamiento de armas nucleares.

<sup>138</sup> En 1968, el Consejo de Seguridad de Naciones Unidas crea el “**Tratado de No Proliferación Nuclear**” en el que se restringe la posesión de armas nucleares a cinco países. El tratado constituye un sistema basado en tres pilares fundamentales: la no-proliferación, el desarme y el uso pacífico de la energía nuclear.



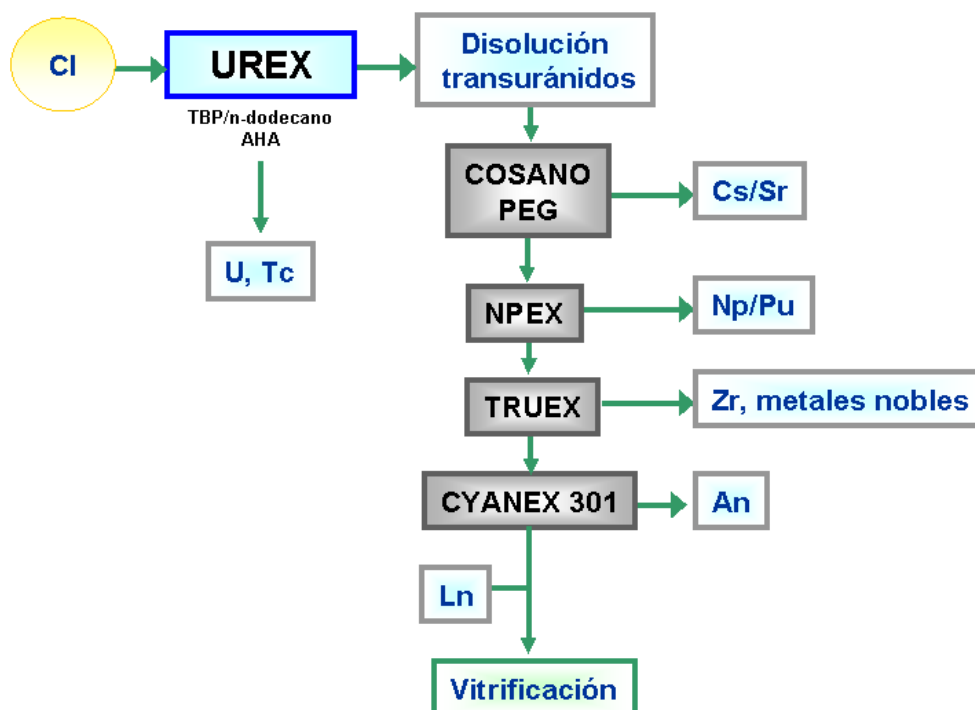


Figura 20.- Esquema general del proceso UREX+

#### 1.1.8. Separación con COSANO y sus derivados

El anión bis(1,2-dicarbolil) de cobalto (III),  $[3,3'\text{-Co}(1,2\text{-C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]^-$  o COSANO (Cobalt SANdwich anion, Figura 21), es un complejo organometálico que presenta interesantes propiedades debido a su robustez y estabilidad en presencia de ácidos concentrados y en condiciones de temperatura alta y radiación intensa, para la separación hidrometalúrgica de Cs y Sr presentes en los RLAA.

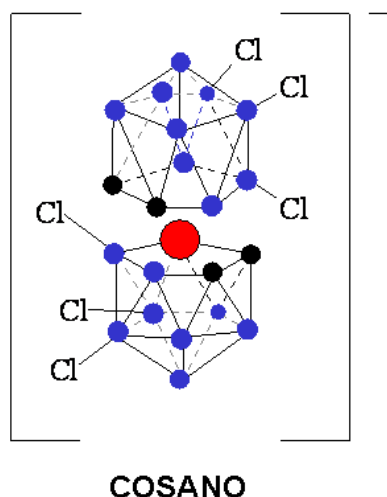
La química de los metalcarboranos fue iniciada por Hawthorne en 1965.<sup>139,140</sup> pero las primeras aplicaciones de estos compuestos a la separación hidrometalúrgica de Cs y Sr fueron realizadas en 1992 por investigadores del Nuclear Research Institute (NRI) y del Russian Radium Institute.<sup>141,142</sup>

<sup>139</sup> Hawthorne, M.F.; Young, D.C.; Wegner, P.A. *Carbametallic Boron Hydride Derivatives. I. Apparent Analogs of Ferrocene and Ferricinium Ion*. Journal of the American Chemical Society, (1965), 87, p.1818.

<sup>140</sup> Hawthorne, M.F.; Andrews, T.D. *Carborane Analogues of Cobalticinium*. Inorganic Chemistry Communications, (1965), p.443.

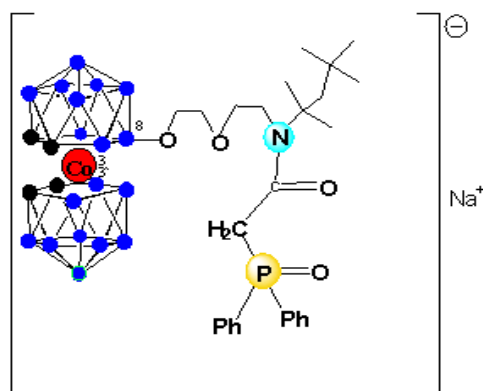
<sup>141</sup> Plesej, J. *Potential Applications of the Boron Cluster Compounds*. Journal of Chemical Reviews, (1992), 92, p.269.

<sup>142</sup> Rais, J.; Selucky, P. *New Trends in the Separation of Cesium, Strontium, and Transplutonides by Extraction Methods*. Nukleon (1992), 1, p.17.



**Figura 21.-** Estructura del compuesto COSANO

Dentro de los programas de I+D+i de la UE se han llevado a cabo diferentes estudios cuyo principal objetivo era sustituir el uso de disolventes tóxicos o peligrosos, como el nitrobenceno, por otros más adecuados para su aplicación industrial manteniendo las propiedades del COSANO para la extracción de Cs y Sr.<sup>143,144</sup> Se han estudiado también nuevos compuestos derivados de la estructura del anión COSANO para la extracción selectiva de An(III) y Ln(III), obteniéndose los mejores resultados con los derivados que tienen CMPO en sus moléculas (Figura 22).



**Figura 22.-** Estructura del compuesto *N*-octil-fenil-CMPO-octil-DIOX-COSANO

<sup>143</sup> Programa PECO-COPERNICUS. New Trends in the Separation of Cs-137, Sr-90 and Transplutonium Elements from Radioactive HLW by Borane and Heteroborane Anions. Final Report, EUR-18217, (1998).

<sup>144</sup> Programa INCO-COPERNICUS. Selective Separation of M<sup>+</sup>, M<sup>2+</sup>, M<sup>3+</sup> radionuclides, namely Cs, Sr and Actinides, from Nuclear Waste by means of Chelating Hydrophobic Cluster Anions. Final Report, EUR-19956, (2002).

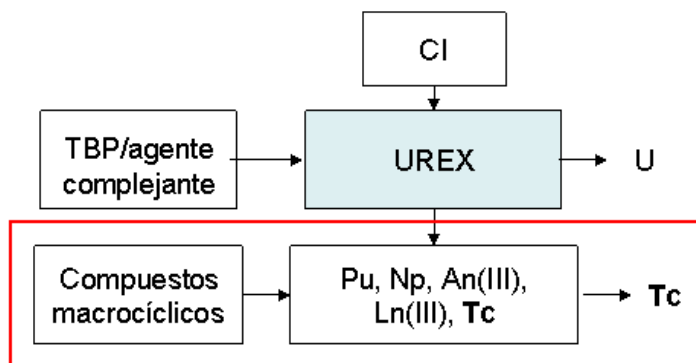
## **2. OBJETIVOS Y PLAN DE TRABAJO**



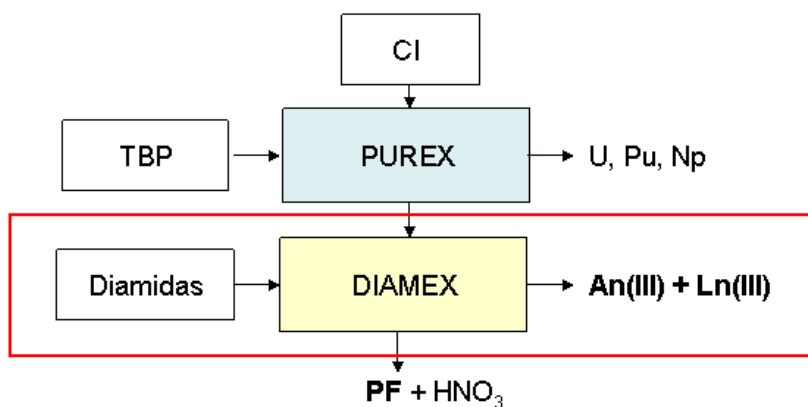
## **2.1. Objetivos**



El objetivo principal del trabajo que se presenta en esta Memoria es estudiar el comportamiento a escala de laboratorio de compuestos macrocíclicos comerciales (**éteres corona**) y de nueva síntesis (**éteres corona y resorcinarenos**) empleados como extractantes de tecnecio en el proceso UREX (Figura 23) y de una nueva familia de compuestos diamida (**bisdiglicolamida**) para la separación selectiva de An(III) y Ln(III) mediante el proceso DIAMEX (Figura 24), para su aplicación en el desarrollo de procesos hidrometalúrgicos para la reelaboración de combustibles nucleares irradiados.



**Figura 23.-** Esquema para la separación de tecnecio en el proceso UREX



**Figura 24.-** Esquema para la separación selectiva mediante el proceso DIAMEX de An(III) y Ln(III) presentes en los RLAA procedentes del proceso PUREX





## ***2.2. Plan de trabajo***



Para validar las nuevas moléculas desarrolladas es necesario estudiar determinados aspectos fundamentales, que se relacionan entre sí, agrupados en cuatro etapas, de modo que el estudio de los parámetros de la etapa consecutiva se aplica a la molécula que haya superado los requerimientos del estudio de la etapa inmediatamente anterior. El plan de trabajo desarrollado consta de las siguientes cuatro etapas: 1) Estudio de las propiedades básicas de extracción, 2) Estudio de la optimización de la formulación de las disoluciones orgánica y acuosa, 3) Estudio de su estabilidad frente a la hidrólisis y a la irradiación y, 4) Ensayos con disoluciones de residuos líquidos de alta actividad (RLAA) reales.

### **1) Estudio de las propiedades básicas de extracción**

Para determinar si los nuevos compuestos orgánicos sintetizados son susceptibles de ser aplicados en el desarrollo de procesos de separación hidrometalúrgicos, es necesario conocer sus propiedades conforme a los parámetros que vienen determinados por las características propias de los procesos de separación. Así, es necesario estudiar, entre otros parámetros: su capacidad de extracción de los elementos de interés, su cinética de extracción y re-extracción y la influencia de la naturaleza de la fase acuosa en la extracción (acidez del medio).

### **2) Estudio de la optimización de la formulación de las disoluciones orgánica y acuosa**

Una vez seleccionadas las moléculas extractantes con propiedades más prometedoras, según los resultados obtenidos en la etapa anterior, es necesario optimizar la naturaleza de la fase orgánica, debido a que en principio la mayoría de las nuevas moléculas no son solubles en los disolventes adecuados para la industrialización de los procesos de extracción. Por ello, es necesario el estudio de la optimización de la estructura química de las nuevas moléculas introduciendo grupos que aumenten su lipofilidad (cadenas alquílicas) sin disminuir sus propiedades de extracción o la adición de modificadores de fase al disolvente orgánico para aumentar la solubilidad de las moléculas de ligando.

Por otro lado, es necesario también la optimización de la formulación de la fase acuosa, para aumentar la selectividad de los ligandos hacia los elementos de interés, minimizando la co-extracción de elementos no deseados, fundamentalmente mediante la adición de agentes complejantes comerciales en la etapa de extracción. Esta adición puede ser también necesaria en las etapas de re-extracción para conseguir la regeneración completa de la disolución orgánica con vistas a nuevos ciclos de extracción.

### **3) Estudio de su estabilidad frente a la hidrólisis y a la irradiación**

Uno de los parámetros más importantes que deben cumplir las nuevas moléculas, para que puedan ser consideradas adecuados candidatos para el desarrollo de procesos hidrometalúrgicos de separación de elementos presentes en el combustible nuclear irradiado, es ser estables frente a la degradación por hidrólisis y por irradiación.

Estos estudios están encaminados a conocer la estabilidad de las moléculas de ligando en condiciones adversas de hidrólisis e irradiación, y a intentar dilucidar las estructuras de sus productos de degradación con el fin de identificar las posiciones más lábiles de las moléculas para intentar protegerlas y aumentar su estabilidad. Por otro lado es interesante conocer la composición de las disoluciones orgánicas degradadas con vistas a diseñar procesos de regeneración de las mismas, encaminados a reducir la generación de residuos secundarios.

#### **4) Ensayos con disoluciones de residuos líquidos de alta actividad (RLAA) reales**

El objetivo final es demostrar la efectividad de los nuevos compuestos frente a RLAA reales. Es lo que se conoce como “*hot test*” o “test en caliente”. Con este ensayo se determinan los parámetros termodinámicos y cinéticos (estudios hidrodinámicos) necesarios para realizar el diseño de un proceso adecuado a las condiciones de los RLAA reales.

El establecimiento del proceso en continuo y la realización del “test en caliente” no es objeto de esta Memoria debido principalmente a que en España no se dispone de RLAA reales, ni de las infraestructuras adecuadas para su manipulación.

### **3. PARTE EXPERIMENTAL**



### **3.1. Aparatos**





### 3.1.1. Espectrómetro de centelleo en fase líquida (LSC)

Espectrómetro PerkinElmer Tri-Carb 3100TR (PerkinElmer, Inc., EEUU). Este equipo fue utilizado en los laboratorios de la Dra. Patricia Paviet-Hartmann en la Universidad de Nevada (UNLV, Las Vegas, EEUU) para determinar la concentración de  $^{99}\text{Tc}$  en el estudio de extracción selectiva del complejo  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ .

### 3.1.2. Espectrofotómetro UV-visible

Espectrofotómetro UV-visible Varian Cary 6000i (Agilent Technologies, EEUU). Este equipo fue utilizado en los laboratorios de la Dra. Patricia Paviet-Hartmann en la UNLV para el seguimiento de la reacción de formación del complejo  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ .

### 3.1.3. Sistema de espectrometría gamma

Detector de GeHP del 20% de eficiencia intrínseca, asociado a una cadena electrónica y un analizador multicanal (AMC) DSA-1000 (Canberra Industries Inc., Meriden, EEUU). Los análisis de los espectros se realizaron con el software Genie-2000 (Canberra Industries Inc., Meriden, EEUU). Este equipo se utilizó en los laboratorios del CIEMAT (Madrid, España) para determinar la concentración de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  en las disoluciones orgánicas y acuosas de los estudios de extracción con los nuevos compuestos **bisDGA**.

### 3.1.4. Sistema de espectrometría alfa

Equipo  $\alpha$ -Analyst con detectores de Si implantado de 25 mm de diámetro (Canberra-Packard GmbH, Dreieich, Alemania). Los análisis de los espectros se realizaron con el programa Apex-Alpha (Canberra-Packard GmbH, Dreieich, Alemania). Este equipo fue utilizado en los laboratorios del Dr. Giuseppe Modolo en el FZJ (Jülich, Alemania) para determinar la concentración de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  y  $^{252}\text{Cf}$  en las disoluciones orgánicas y acuosas de los estudios de extracción con los nuevos compuestos **bisDGA**.

### 3.1.5. Valorador automático

Valorador automático Metrohm 798 MPT titrino (Metrohm SA, Herisau, Suiza). Este equipo se utilizó en los laboratorios del CIEMAT para determinar la concentración de ácido nítrico en las disoluciones orgánicas y acuosas de los estudios de extracción con los nuevos compuestos **bisDGA**.

### 3.1.6. Espectrómetro de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS)

ICP-MS Thermo XSeries II con celda de colisión (CCT). Los iones mayoritarios,  $\text{Na(I)}$  y  $\text{Fe(III)}$ , se determinaron mediante ICP-AAS (*Inductively Coupled Plasma Atomic Absorption Spectroscopy*) e ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*), respectivamente (Thermo Fisher Scientific Inc., EEUU). Estos equipos se utilizaron en los laboratorios del CIEMAT para determinar la concentración de los elementos presentes en la

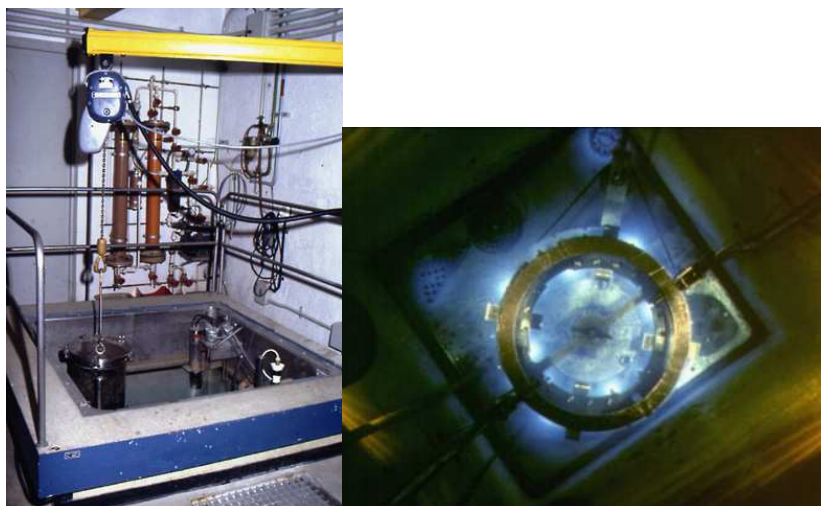
disolución simulada del RLAA de los estudios de extracción con los nuevos compuestos **bisDGA**.

### 3.1.7. Equipo microondas para digestión de muestras

Ethos Advanced Microwave Digestion System, Milestone (Milestone Srl, Connecticut, EEUU). Este equipo se empleó en los laboratorios del CIEMAT para la mineralización de las disoluciones orgánicas antes de su medida por ICP-MS.

### 3.1.8. Instalación de irradiación Náyade

En la instalación de irradiación Náyade del CIEMAT se llevaron a cabo las irradiaciones para los estudios de estabilidad de los nuevos compuestos frente a la radiólisis. Actualmente dispone de 4000 Ci de actividad gamma, proporcionada por 60 fuentes de  $^{60}\text{Co}$ , distribuidas en lotes de seis fuentes de acuerdo a su actividad, colocadas en el fondo de una piscina de 1.2 m<sup>2</sup> de superficie por 4.5 m de profundidad, donde el agua actúa como blindaje biológico (Figura 25).



**Figura 25.-** Instalación de irradiación Náyade del CIEMAT

### 3.1.9. Equipo de cromatografía líquida de alta resolución con detector de espectrometría de masas (HPLC-MS)

HPLC-MS Agilent 1100 (Agilent Technologies, EEUU) equipado con detectores de UV-visible y fluorescencia. Como técnica de ionización en masas se empleó APCI en modo positivo y como detector Cuadrupolo 6120-A (Agilent Technologies, EEUU). Este equipo fue utilizado en los laboratorios del SIdI (Servicio Interdepartamental de Investigación) de la Universidad Autónoma de Madrid (UAM, Madrid, España) para la identificación y cuantificación de los productos de degradación formados en las disoluciones orgánicas sometidas a hidrólisis y radiólisis.

Se empleó una columna cromatográfica C-8 ProntoSil/Zorbax como fase estacionaria y CH<sub>3</sub>CN y H<sub>2</sub>O en proporciones variables con 0.1%<sub>vol</sub> ácido fórmico como fase móvil, según se indica en la Tabla 3. Las proporciones empleadas para el análisis de las muestras

degradadas de **TODGA** y **UAM-069** fueron diferentes, por este motivo un mismo fragmento presenta diferentes tiempos de retención en los análisis de **TODGA** y **UAM-069**. Los datos se expresan en unidades  $m/z$  y los valores entre paréntesis corresponden a las intensidades relativas de los diferentes iones respecto al pico base.

**Tabla 3.-** Composición de la fase móvil empleada en la determinación de **TODGA** y **UAM-069**

*Las muestras se diluyen a 0.002 M en el caso de **TODGA** y 0.001 M en el de **UAM-069** con (90:10)<sub>%vol</sub> MeOH/*n*-octanol*

*Equipo: HPLC/MS Agilent 1100, detector Cuadrapolo 6120-A. Columna: Prontosil, C-8, 50x2.0mm 5 $\mu$ m,  $T^a$  columna: 40 °C, Flujo: 0.2 mL/min. Eluyentes: **A**: CH<sub>3</sub>CN + 0.1<sub>%vol</sub> ácido fórmico; **B**: H<sub>2</sub>O +0.1<sub>%vol</sub> ácido fórmico*

TODGA			UAM-069		
Tiempo	Fase móvil A	Fase móvil B	Tiempo	Fase móvil A	Fase móvil B
0	2	98	0	30	70
5	2	98	5	80	20
30	80	20	20	80	20
40	80	20	25	100	0
45	100	0	27	100	0
50	100	0	28	30	70
55	2	98	35	30	70
60	2	98			

### 3.1.10. Equipo de medida del punto de fusión

Los puntos de fusión se determinaron en un aparato Gallenkamp o un aparato Mettler Toledo DSC822e, en tubos abiertos, en los laboratorios de la UAM y del Institut Català d'Investigació Química (ICIQ, Tarragona, España) respectivamente, para la caracterización de los nuevos compuestos sintetizados (ANEXO IV).

### 3.1.11. Equipos de resonancia magnética nuclear (RMN)

Los espectros de <sup>1</sup>H-RMN y <sup>13</sup>C-RMN, para la identificación y caracterización de los nuevos compuestos recogidos en el ANEXO IV, se obtuvieron con los espectrómetros Bruker AC-200 (<sup>1</sup>H-200 MHz), Bruker AC-300 (<sup>1</sup>H-300 MHz) y DRX-500 MHz (<sup>1</sup>H-500 MHz) en los laboratorios de la UAM. En los laboratorios del ICIQ se llevaron a cabo con los espectrómetros Bruker Avance Ultrashield 400 (<sup>1</sup>H-400 MHz, <sup>13</sup>C-100 MHz) y 500 (<sup>1</sup>H-500 MHz, <sup>13</sup>C-125 MHz). Los desplazamientos químicos se expresan en partes por millón (ppm,  $\delta$ ) referidos al pico residual del disolvente indicado en cada caso.

### **3.1.12. Equipo de análisis elemental**

Los análisis elementales se realizaron en un analizador Perkin Elmer CHN-2400 en la UAM y en un analizador LECO CHNS-932 en el ICIQ, expresándose los resultados en tanto por cien. Estos equipos fueron utilizados para el análisis elemental de los nuevos compuestos sintetizados recogidos en el ANEXO IV.

### **3.1.13. Rotavapor**

Rotavapor BÜCHI modelo R-210, con baño B-491, bomba V-700 y controlador de vacío V-850 (Buchi, Suiza). Estos equipos fueron utilizados en los laboratorios de la UAM y del ICIQ, en la síntesis de los nuevos compuestos descritos en el ANEXO IV.

### **3.2. *Reactivos y disolventes***



### 3.2.1. Reactivos

La sal  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  fue adquirida al Oak Ridge National Laboratory (EEUU) y purificada según el procedimiento indicado en la bibliografía.<sup>145</sup>

Las disoluciones trazadoras de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  fueron adquiridas a Isotope Products Laboratories (California, EEUU) con una actividad inicial de 37 MBq (1 mCi) en ampollas de 1 mL cada una.

Los compuestos macrocíclicos de nueva síntesis empleados en el estudio de extracción de Tc fueron sintetizados y suministrados por el Prof. Josh Pack Iowa State University (ISU, Iowa, USA).

Los nuevos compuestos **bisDGA** estudiados en el estudio de extracción selectiva de An(III) y Ln(III) fueron sintetizados por el grupo del Prof. Javier de Mendoza (UAM e ICIQ) y de la Prof. Pilar Prados (UAM).

Los reactivos y compuestos químicos empleados en la preparación de la mezcla simulada del RLAA fueron de calidad analítica y se prepararon partiendo de los nitratos de los metales correspondientes.<sup>146</sup>

Los demás reactivos y compuestos químicos comerciales empleados (éteres corona, ácido ascórbico, ácido acetohidroxámico (AHA),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ácido N-(2-hidroxietil)-etilendiamin-N,N',N'-triacético (HEDTA), ácido oxálico y ácido nítrico han sido adquiridos a Sigma-Aldrich, Fluka, Panreac y Merck y se han usado tal y como se recibieron (reactivos para análisis de calidad analítica).

### 3.2.2. Disolventes

El agua desionizada, utilizada en todos los ensayos, fue de calidad MilliQ/MilliRo ( $\rho > 18 \text{ M}\Omega$ ).

En el estudio de extracción de Tc, los disolventes empleados fueron: o-xileno, metilisobutilcetona, nitrobenceno, (80:20)<sub>%vol</sub> nitrobenceno/acetona, ciclohexanona, ciclohexanona modificada con 0.5 M de ácido ascórbico (ciclohexanona + AA), (30:70)<sub>%vol</sub> TBP/n-dodecano modificado con un 50<sub>%vol</sub> de n-propanol y (80:20)<sub>%vol</sub> tolueno/acetona.

Los disolventes utilizados en el estudio de propiedades básicas de extracción y en el estudio de la optimización de la formulación de las disoluciones orgánica y acuosa para la extracción de An(III) y Ln(III) fueron: (1,1,2,2)-tetracloroetano, n-octanol, n-heptano, n-dodecano, tetrapropileno hidrogenado (TPH, mezcla de alcanos, de características similares al n-dodecano, utilizada en la planta de reelaboración del CI que opera AREVA en La Hague

<sup>145</sup> Gong, C.- M.; Lukens, W.W.; Poineau, F.; Czerwinski, K.R. Reduction of pertechnetate by acetohydroxamic acid: formation of  $[\text{Tc}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{AHA})_2]^+$  and implications in the UREX process. *Inorganic Chemistry*, (2008), 47, p.6674.

<sup>146</sup> Modolo, G, Asp. H, Schreinemachers. C.; Vijgen. H. Development of a **TODGA** based process for partitioning of actinides from PUREX raffinate part I: Batch extraction optimization studies and stability test. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2007), 25, p.703.

(Francia)), y distintas mezclas de TPH/n-octanol: (95:5)<sub>%vol</sub>, (90:10)<sub>%vol</sub>, (80:20)<sub>%vol</sub>, (75:25)<sub>%vol</sub> y (50:50)<sub>%vol</sub>.

Todos los disolventes comerciales empleados han sido adquiridos a Scharlab, Carlo Erba, Sigma-Aldrich, Panreac y Merck (disolventes especiales de calidad analítica para HPLC). El disolvente industrial, TPH, es una mezcla de alcanos de características similares al n-dodecano, que se utiliza en la planta de reelaboración de La Hague (Francia), y fue suministrado por el Dr. Giuseppe Modolo del FZJ (Jülich, Alemania).



### **3.3. *Procedimientos generales***



### 3.3.1. Preparación de las disoluciones orgánicas

Las disoluciones orgánicas de los nuevos extractantes sintetizados para la extracción de tecnecio o An(III) y Ln(III) se prepararon disolviendo la cantidad adecuada de cada uno de ellos, en el disolvente apropiado. Las concentraciones utilizadas fueron 0.001 M en el caso de los compuestos macrocíclicos empleados en la extracción de tecnecio; 0.1 M en el caso de las **bisDGA** y 0.2 M en los estudios con **TODGA**.

Para la determinación de la estequiometría del complejo predominante (apartado 5.1.4) se prepararon disoluciones orgánicas de concentraciones 0.006 M, 0.01 M, 0.03 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.2 M de las **bisDGA**: **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

En el estudio de capacidad de carga de los compuestos **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, en el apartado 5.2.1, se prepararon disoluciones orgánicas 0.2 M de cada uno de ellos en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

En general, en los estudios de extracción con **TODGA** y con las **bisDGA**, se pre-equilibraron las disoluciones orgánicas antes de la etapa de extracción con ácido nítrico, agitando vigorosamente durante 5 min un volumen de 800 µL de disolución orgánica y el mismo volumen de ácido nítrico de la concentración que corresponda al estudio a realizar en cada caso. Las fases se separaron por centrifugación a 5000 rpm. El proceso de pre-equilibrado se realiza dos veces.

### 3.3.2. Preparación de las disoluciones acuosas

#### 3.3.2.1. Disolución del complejo $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O})(\text{AHA})_2]^+$

Se preparó una disolución de partida del complejo  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O})(\text{AHA})_2]^+$  de concentración 0.01 M (620 kBq) mezclando en un matraz aforado de 10 mL las cantidades de 1 mL de  $\text{NH}_4\text{TcO}_4$  (0.0241 g/mL) y 8.4 mL de una disolución de ácido acetohidroxámico (AHA) 4 M. Posteriormente se añadieron 633 µL de  $\text{HNO}_3$  concentrado (65-70<sub>%vol</sub>) y aunque la cinética de la reacción de formación del complejo es muy lenta, se observó un inmediato cambio de color de la disolución, de incoloro a amarillo verdoso, que indica la formación del complejo.

Los estudios de extracción de tecnecio se realizaron tomando 1000 µL de disoluciones acuosas de actividades de  $^{99}\text{Tc}$  comprendidas entre  $10^{-4}$  M (6.2 kBq) y  $10^{-3}$  M (62.0 kBq) en  $\text{HNO}_3$  1 M o en KOH 2 M.

#### 3.3.2.2. Disoluciones de $^{241}\text{Am}$ y $^{152}\text{Eu}$

Las ampollas de 1 mL, suministradas por Isotope Products Laboratoires (California, EEUU) contienen cada una de ellas una actividad de 37 MBq (1 mCi) de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$ , en forma de tricloruro en HCl 1 M. Se eliminaron los cloruros llevando las disoluciones a sequedad y reconstituyéndolas con ácido nítrico concentrado, repitiendo el proceso tres veces, llevándose finalmente a un volumen de 1 L con  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada. De este modo se

obtiene una disolución madre de 1 L de  $^{241}\text{Am}$  (37 MBq/L  $\sim 10^{-6}$  M) y otra disolución madre de 1 L de  $^{152}\text{Eu}$  (37 MBq/L  $\sim 10^{-8}$  M), ambas en  $\text{HNO}_3$  3 M, de las que posteriormente, por dilución, se obtienen las disoluciones acuosas necesarias para los diferentes estudios.

En estas disoluciones madre se determinó la concentración final de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (37 MBq/mL), mediante espectrometría gamma, y la concentración de ácido nítrico mediante valoración potenciométrica, según los procedimientos descritos en los apartados 3.1.3. y 3.1.5., respectivamente.

En general los estudios de extracción de Am(III) y Eu(III) se han realizado tomando 600  $\mu\text{L}$  de una disolución acuosa conteniendo 1000 Bq/mL de  $^{241}\text{Am}$  ( $10^{-8}$  M) y 1000 Bq/mL de  $^{152}\text{Eu}$  ( $10^{-10}$  M), que corresponde a una actividad final en la disolución de trabajo de 600 Bq de  $^{241}\text{Am}$  y 600 Bq de  $^{152}\text{Eu}$ .

#### 3.3.2.3. Disolución de Eu(III)

Las disoluciones de Eu(III), utilizadas en el estudio de capacidad de carga de los nuevos compuestos (apartado 5.2.1.) y en el estudio de re-extracción (apartado 5.2.3.2.), fueron obtenidas disolviendo la correspondiente cantidad de  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{HNO}_3$  3 M, para obtener concentraciones 0.004 M, 0.008 M, 0.016 M, 0.032 M, 0.064 M y 0.13 M de Eu(III).

#### 3.3.2.4. Disolución simulada de RLAA

La composición de la disolución simulada de RLAA corresponde a una disolución de refinado de alta actividad procedente de la reelaboración de un combustible UOX, con un grado de quemado de 40 GWd/tU, mediante el proceso PUREX, siendo el volumen generado de RLAA de 5000 L/t de combustible. La composición de las distintas disoluciones de RLAA real que alimentan los procesos PUREX, DIAMEX y SANEX, así como de la disolución simulada de RLAA procedente del proceso PUREX en  $\text{HNO}_3$  3 M y 4 M empleadas en los ensayos llevados a cabo en esta Memoria, se muestran en la Tabla 4.

Debido a la complejidad de la preparación de las disoluciones simuladas de RLAA y para que los resultados obtenidos por los distintos laboratorios en el marco de los proyectos europeos fueran comparables entre sí, se acordó que estas disoluciones fuesen preparadas y suministradas a los grupos de investigación por el laboratorio del Dr. Giuseppe Modolo en el FZJ (Jülich, Alemania).

Los ensayos realizados con la disolución simulada de RLAA dentro del apartado 5.2., se llevaron a cabo diluyendo la disolución RLAA al 10%vol en  $\text{HNO}_3$  3 M y 4 M para evitar formación de precipitados, oxalatos de Ln(III) principalmente, que dificultarían su posterior análisis mediante ICP-MS.

La adición de HEDTA y ácido oxálico en los estudios de optimización de la formulación de las disoluciones orgánica y acuosa, se realizó disolviendo la correspondiente cantidad del agente complejante en la disolución simulada de RLAA al 10%vol en  $\text{HNO}_3$  3 M o 4 M. La adición de HEDTA y ácido oxálico a la disolución de RLAA se realizó 24 horas antes de llevar

a cabo la extracción, para asegurar la formación de los complejos metal-HEDTA y metal-ácido oxálico.

**Tabla 4.-** Composición, en mg/L, de las disoluciones de RLAA reales y simuladas para los procesos PUREX, DIAMEX y SANEX  
(Grado de quemado 40 GWd/tU, enriquecimiento inicial 3.5%  $^{235}\text{U}$ )

	Elementos	PUREX (mg/L)	DIAMEX (mg/L)	SANEX (mg/L)	RLAA Simulada 3 M	RLAA Simulada 4 M
Productos de Fisión y Productos de Activación <sup>147</sup>	Ag	30	20		11.4	14.8
	Ba	595	430		278	280
	Cd	35	25		18	18
	Cr				138	100
	Cs	1 265	915		539	598
	Cu				73	25
	Fe				1875	1900
	Mo	1 185	855		620	720
	Na				1875	1775
	Ni				72.5	47.5
	Pd	520	375		95	198
	Rb	120	85		63	68
	Rh	80	60		75	73
	Ru	400	290		409	408
	Sb	5	5		4.0	3.5
	Se	20	15		8	3
	Sn	20	15		10	10
	Sr	280	200		158	180
	Tc	255	5			
	Te	170	125		105	93
	Zr	1 245	900		741	958
Lantánidos	Ce	830	600	600	386	463
	Eu	55	40	40	34	35
	Gd	40	30	30	113	35
	La	425	305	305	221	278
	Nd	1 420	1 025	1 025	701	718
	Pm	20	10	10		
	Pr	390	280	280	228	293
	Sm	280	200	200	156	140
Actínidos	Y	155	110	110	88	108
	U	247 015				
	Np	160				
	Pu	2 985				
	Am	160	115	115		
	Cm	25	20	20		
	[HNO <sub>3</sub> ], M	4.5	3.1	1.0	3.1	4.2

<sup>147</sup> Los **productos de activación** se forman en los materiales estructurales del reactor nuclear a partir de la absorción de neutrones generados en la fisión nuclear. Se tienen en cuenta en el RLAA debido a su elevada concentración.

### 3.3.3. Evaluación de la capacidad de extracción

Se prepararon disoluciones orgánicas de cada ligando a estudiar y disoluciones acuosas según los procedimientos de los apartados 3.3.1. y 3.3.2., respectivamente. Se tomaron volúmenes iguales de ambas disoluciones y se agitaron vigorosamente mediante agitador oscilante a 900 opm, durante el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio (15-30 min) a temperatura ambiente ( $22 \pm 2$  °C) y se separaron las fases por centrifugación a 5000 rpm. La concentración de cada uno de los isótopos se determinó en la fase orgánica y en la fase acuosa por centelleo en fase líquida ( $^{99}\text{Tc}$ ), por espectrometría gamma ( $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$ ) o por espectrometría alfa ( $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  y  $^{252}\text{Cf}$ ), según los procedimientos que se detallan a continuación en los apartados 3.3.4., 3.3.6. y 3.3.7., respectivamente.

### 3.3.4. Determinación de la concentración de $^{99}\text{Tc}$ mediante espectrometría de Centelleo en Fase Líquida (LSC)

La concentración del complejo  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  se obtuvo mediante la determinación de la concentración de  $^{99}\text{Tc}$  en cada una de las disoluciones orgánica y acuosa utilizando la técnica de centelleo en fase líquida (LSC). Se realizaron rectas de calibrado con concentraciones del complejo comprendidas entre 0 y 0.001 M, manteniéndose la linealidad hasta una concentración de  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  de 0.001 M, que corresponde a una concentración de  $^{99}\text{Tc}$  de 62.0 kBq/mL, siendo ésta la concentración máxima a la que se prevé trabajar en los estudios recogidos en esta Memoria (Figura 26).

Para determinar la concentración de  $^{99}\text{Tc}$  después de la extracción, se adicionan 10  $\mu\text{L}$  de cada una de las disoluciones finales (orgánica y acuosa) a viales de plástico de centelleo líquido de 15 mL, que contienen 10 mL de disolución cocktail de centelleo líquido Insta/Gel Plus Packard® 35. Se confirma que la naturaleza de los distintos disolventes orgánicos utilizados en los estudios de extracción no interfiere en la determinación de  $^{99}\text{Tc}$  mediante la técnica LSC, ya que se realizaron varias rectas de calibrado en diferentes disolventes y mezclas de ellos (tolueno, tolueno/acetona, diclorometano, etc.) y se mantuvo la linealidad, en todas ellas, en el intervalo de concentraciones entre 0 y 0.001 M.

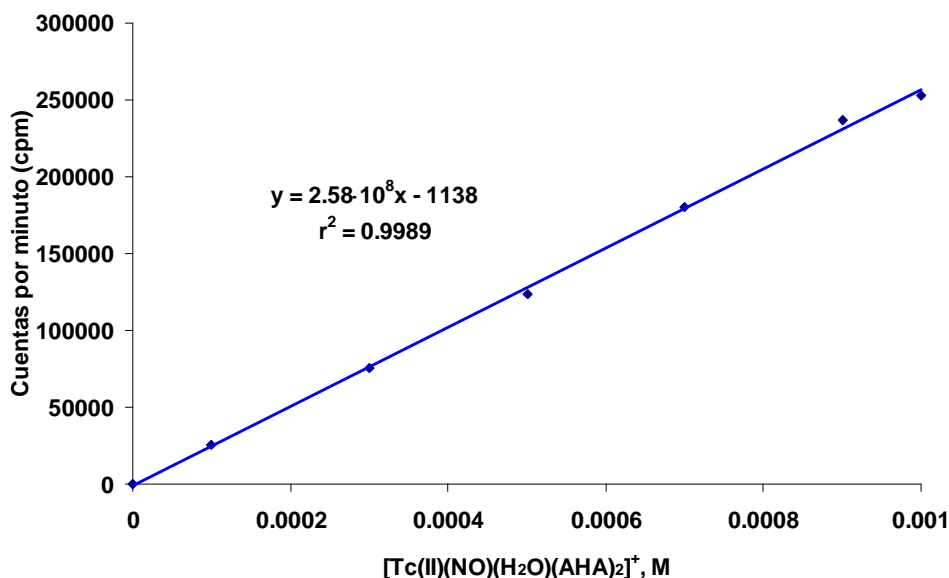
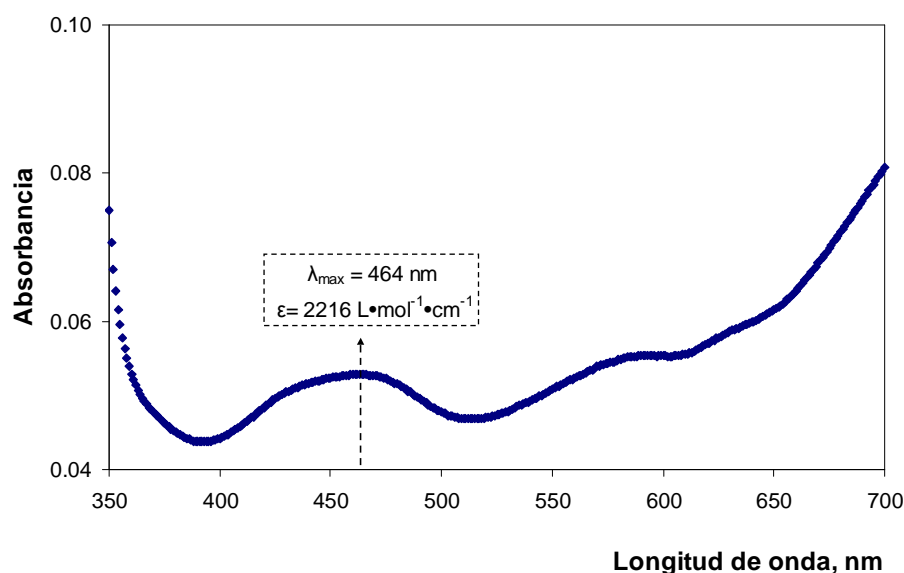


Figura 26.- Recta de calibrado de  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  en tolueno por LSC

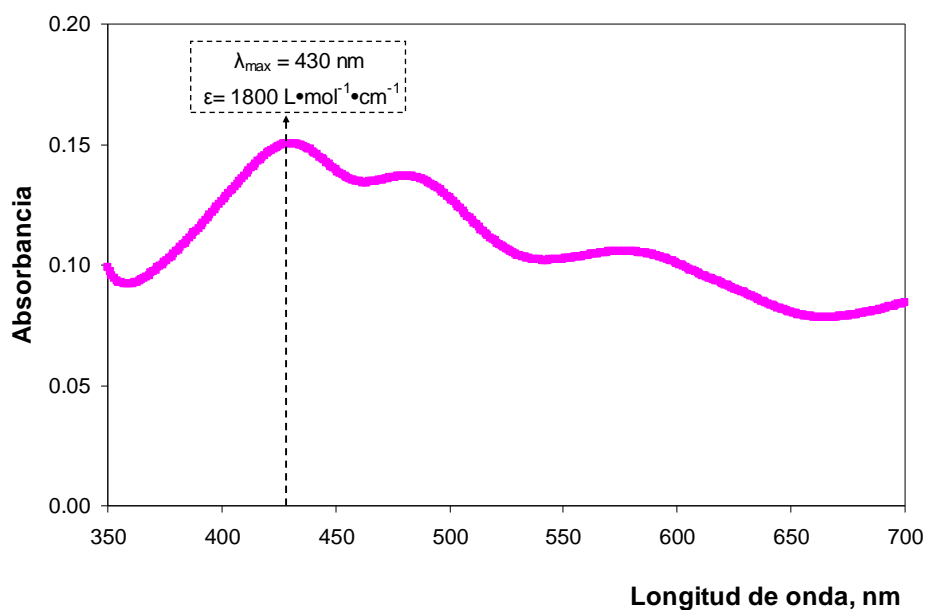
### 3.3.5. Seguimiento de la formación del complejo $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ mediante espectrofotometría UV-visible

La reacción de formación del complejo  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  se siguió por medida espectrofotométrica a las longitudes de onda de 464 nm ( $\epsilon = 2216 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) en  $\text{HNO}_3$  1 M (Figura 27) y de 430 nm ( $\epsilon = 1800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) en KOH 2 M (Figura 28). Se observó que la cinética de la reacción de formación del complejo es muy lenta y que el equilibrio de la reacción se alcanza al cabo de dos semanas a una temperatura de  $20 \pm 2^\circ\text{C}$  (Figura 29).<sup>145</sup>



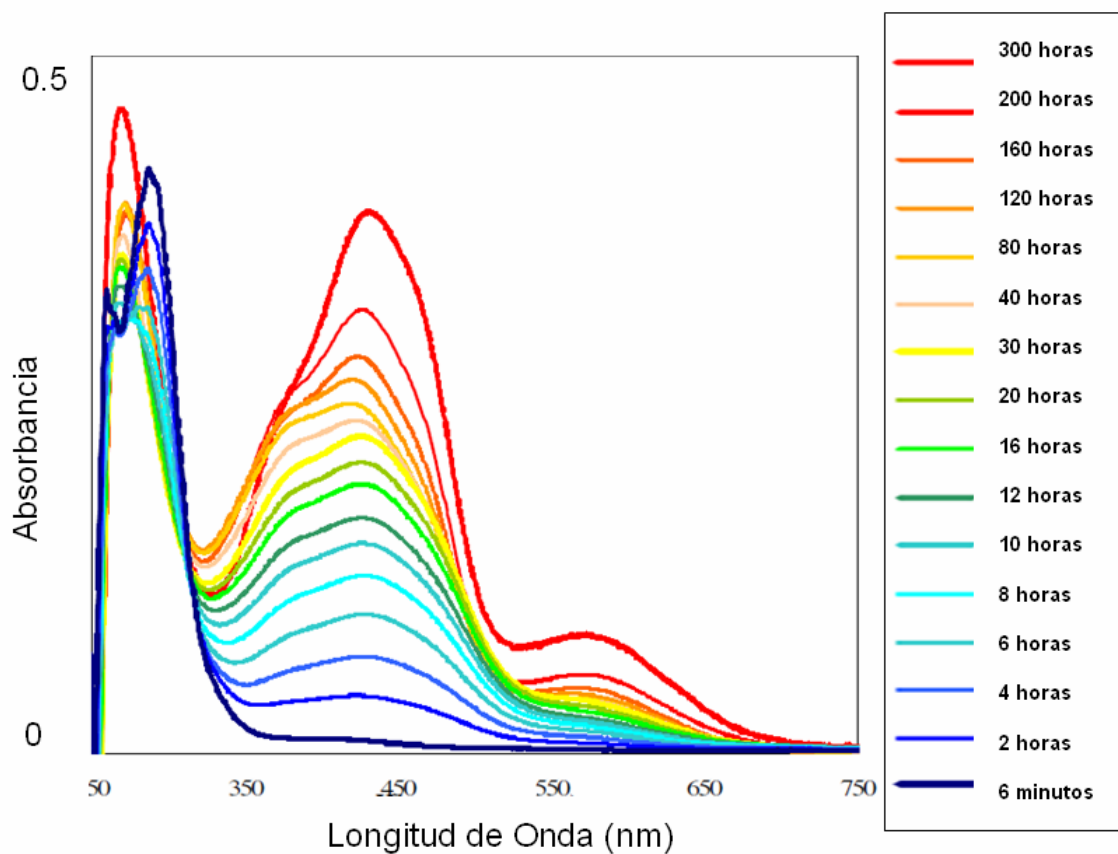
( $\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ nm}$  y  $\epsilon = 2216 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

Figura 27.- Espectro UV visible de  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  en  $\text{HNO}_3$  1 M



( $\lambda_{\max} = 430 \text{ nm}$  y  $\epsilon = 1800 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ )

**Figura 28.-** Espectro UV visible de  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  en KOH 2 M



**Figura 29.-** Espectro UV-visible de formación del complejo  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  en la disolución acuosa ácida a diferentes tiempos de reacción<sup>145</sup>



### 3.3.6. Determinación de la concentración de $^{241}\text{Am}$ y $^{152}\text{Eu}$ mediante espectrometría gamma

La determinación de la concentración de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  en las disoluciones orgánica y acuosa se llevó a cabo mediante la técnica de espectrometría gamma, utilizando sus energías características de 59.5 keV (35.9%) y 122 keV (28.4%), respectivamente. Las calibraciones en energías y eficiencias se realizaron utilizando el cóctel de emisores gamma QCY-48 (Amersham, U.K.).

Para la determinación de la concentración de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  después de la extracción, se pipetea 500  $\mu\text{L}$  de cada una de las disoluciones orgánica y acuosa finales y se acondicionan en viales de vidrio de 5 mL.

### 3.3.7. Determinación de la concentración de $^{241}\text{Am}$ , $^{244}\text{Cm}$ y $^{252}\text{Cf}$ mediante espectrometría alfa

La determinación de la concentración de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  y  $^{252}\text{Cf}$  se llevó a cabo mediante la técnica de espectrometría alfa utilizando sus energías características de 5.64 MeV, 5.90 MeV y 6.22 MeV, respectivamente. La calibración en energías y eficiencia se realizó empleando una fuente triple conteniendo  $^{233}\text{U}$ ,  $^{239}\text{Pu}$  y  $^{241}\text{Am}$ .

Para la determinación de la concentración de  $^{241}\text{Am}$ ,  $^{244}\text{Cm}$  y  $^{252}\text{Cf}$  en las disoluciones orgánica y acuosa finales después de la extracción, se prepararon fuentes de acero inoxidable de 25 mm de diámetro por electrodeposición de los radionucleidos en disolución, haciendo pasar a través de la disolución una corriente de 15 V durante 60 min.

### 3.3.8. Preparación de las muestras para su análisis por ICP-MS

#### 3.3.8.1. Disoluciones orgánicas

Para la determinación de la concentración de los elementos presentes en la disolución del RLAA simulada mediante ICP-MS después de la extracción, es necesario mineralizar la materia orgánica presente en las muestras de las disoluciones orgánicas mediante digestión con horno microondas.

La digestión se realiza pipeteando 0.1 mL de la disolución orgánica en una mezcla oxidante compuesta por 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%vol) y 10 mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado suprapuro (65%vol) en un vaso de teflón apto para microondas. El procedimiento consta de tres etapas: 20 minutos de calentamiento hasta alcanzar 200  $^{\circ}\text{C}$ , 20 minutos a temperatura constante (200  $^{\circ}\text{C}$ ) y una hora de enfriamiento. El contenido de los vasos de teflón se diluye a 25 mL con agua destilada y se analiza directamente mediante ICP-MS.

#### 3.3.8.2. Disoluciones acuosas

Las disoluciones acuosas se diluyeron con agua destilada o ácido nítrico diluido hasta una concentración final de  $\text{HNO}_3$  entre 1%vol y 5%vol.

### 3.3.9. Procedimiento de irradiación

La irradiación de los compuestos orgánicos se llevó a cabo empleando tasas de dosis entre 2 kGy/h y 4 kGy/h hasta dosis integradas de 100 kGy, 250 kGy, 500 kGy, 750 kGy y 1000 kGy, dependiendo del estudio a realizar.

Las muestras sometidas a irradiación se acondicionaron en viales de plástico de 1.5 mL y se introdujeron en un dispositivo de irradiación, que consiste en un cilindro metálico que se encuentra a su vez dentro de un bastidor, en cuyo exterior se colocan las fuentes de  $^{60}\text{Co}$  dispuestas radialmente, consiguiéndose así un flujo de irradiación uniforme (Figura 30).



**Figura 30.-** Dispositivo de irradiación

### 3.3.10. Identificación y cuantificación de los productos de degradación mediante HPLC-MS

La identificación y cuantificación de los productos de degradación formados por hidrólisis y radiólisis se realizó mediante la técnica HPLC-MS, en colaboración con el grupo del Prof. Javier de Mendoza (UAM e ICIQ).

El análisis cualitativo y cuantitativo de las muestras correspondientes al estudio de irradiación se realizó sin evaporación previa del disolvente, diluyéndolas con la mezcla (90:10)<sub>%vol</sub> MeOH/n-octanol hasta una concentración 0.001 M para el estudio de las **bisDGA** y 0.002 M para **TODGA**.

Para llevar a cabo la cuantificación de los productos de degradación formados por irradiación de **TODGA** y **bisDGA**, se realizaron rectas de calibrado de cada uno de los productos de degradación identificados, en el intervalo de concentraciones de 0.1 mM y 1.0 mM. En todos los casos el valor de la regresión de las rectas de calibrado fue mayor de 0.99 (ANEXO III). Los fragmentos de degradación se sintetizaron en los laboratorios del Prof. Javier de Mendoza (UAM e ICIQ), cuyos procedimientos de síntesis se detallan en el ANEXO IV.

### 3.3.11. Determinación de la concentración de ácido nítrico mediante valoración potenciométrica

La medida de la concentración de ácido nítrico en las disoluciones orgánicas y acuosas se realizó mediante valoración potenciométrica con disoluciones de KOH entre 0.001 M y 0.1 M. Se pipetea 0.5 mL de la muestra a valorar y se añade 10 mL de agua desionizada. En el caso de las disoluciones orgánicas se requiere el uso de la mezcla hidroalcohólica (50:50)<sub>%vol</sub> H<sub>2</sub>O/MeOH para su completa homogeneización y correcta medida.

### 3.3.12. Cromatografía en capa fina y en columna

Para realizar los análisis por cromatografía en capa fina (*Thin Layer Chromatography*, TLC) se utilizaron cromatofolios Alugram Sil G-25/UV254 (Macherey-Nagel) usando como agentes de revelado, luz ultravioleta a 254 nm, ácido fosfomolibdico en EtOH, Ce<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 50<sub>%vol</sub> en EtOH. Para la cromatografía en columna se utilizó gel de sílice SDS (Chromagel 60 AC.C, de 40-60 µm y de 70-200 µm) y gel de sílice Scharlab (ASTM 60, 40-60 µm), siguiendo el procedimiento descrito por Still.<sup>148</sup>

<sup>148</sup> Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A. *Rapid Chromatographic Technique for Preparative Separations with Moderate Resolution*. Journal of Organic Chemistry, (1978), 43, p.2923.



#### **4. EXTRACTION STUDY OF Tc**



The UREX process was developed to complement or replace the PUREX process used worldwide to separate U(VI) and Pu(IV) from used nuclear fuel by tributyl phosphate (TBP)<sup>149</sup> solvent extraction, avoiding the pure Pu(IV) extraction to fulfill the non-proliferation requirements<sup>150</sup>. In the UREX process, acetohydroxamic acid (AHA) is added to the scrub stream to prevent the extraction of Pu(IV) and Np(IV) by TBP. Previously, it was thought that AHA did not affect the technetium speciation but a recent published work has demonstrated that pertechnetate,  $\text{TcO}_4^-$ , in the presence of some organic ligands, is able to reduce to divalent state and form stable species, mainly with nitrosyl and thionitrosyl ligands, due to its strong acceptor  $\pi$  character.<sup>151</sup> In the UREX+ process, the addition of AHA, complexes and reduces Pu(IV) to Pu(III) and Np(VI) to Np(V),<sup>152,153</sup> avoiding Pu and Np extraction by TBP along with the U(VI). It has been observed that technetium is also reduced and complexed by AHA forming the complex *pseudo*-octahedral trans-aquonitrosyl-(diacetohydroxamic) of Tc(II) ( $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ , Figure 31), which has been characterized by X-ray<sup>151</sup> diffraction and whose mechanism of formation is detailed in Figure 32.

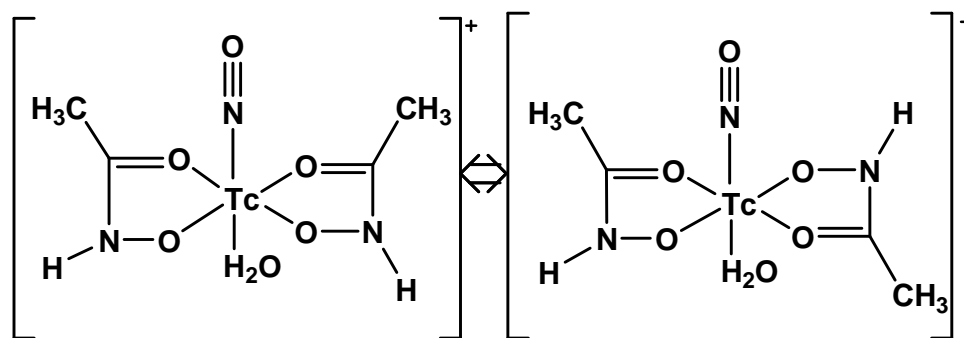


Figure 31.-  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  complex

The potential formation of  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  during recycling may strongly impact the fate of technetium in the nuclear fuel cycle. In addition, because of the  $^{99}\text{Tc}$  relative activities to other fission products, like  $^{137}\text{Cs}$  or  $^{90}\text{Sr}$ , and its long half-life ( $t_{1/2} = 2.1 \cdot 10^5$  years),  $^{99}\text{Tc}$  is one of the key isotopes that should be analyzed in the radioactive liquid waste streams from the reprocessing or recycling industry, where the largest concentrations are expected. Because of its high mobility in the environment besides its long half-life, it is crucial to have technetium extracted selectively and transmuted or stored in an appropriate host waste

<sup>149</sup> Caravaca, C.; Espartero, A. G.; Cordoba, G.; Gascon, J. L.; Piña, G.; Martinez-Esparza, A.; Uriarte, A. *Separación De Elementos Transuránicos Y Algunos Productos De Fisión Presentes En Los Combustibles Nucleares Irradiados*. Publicaciones Técnicas, ENRESA (2005).

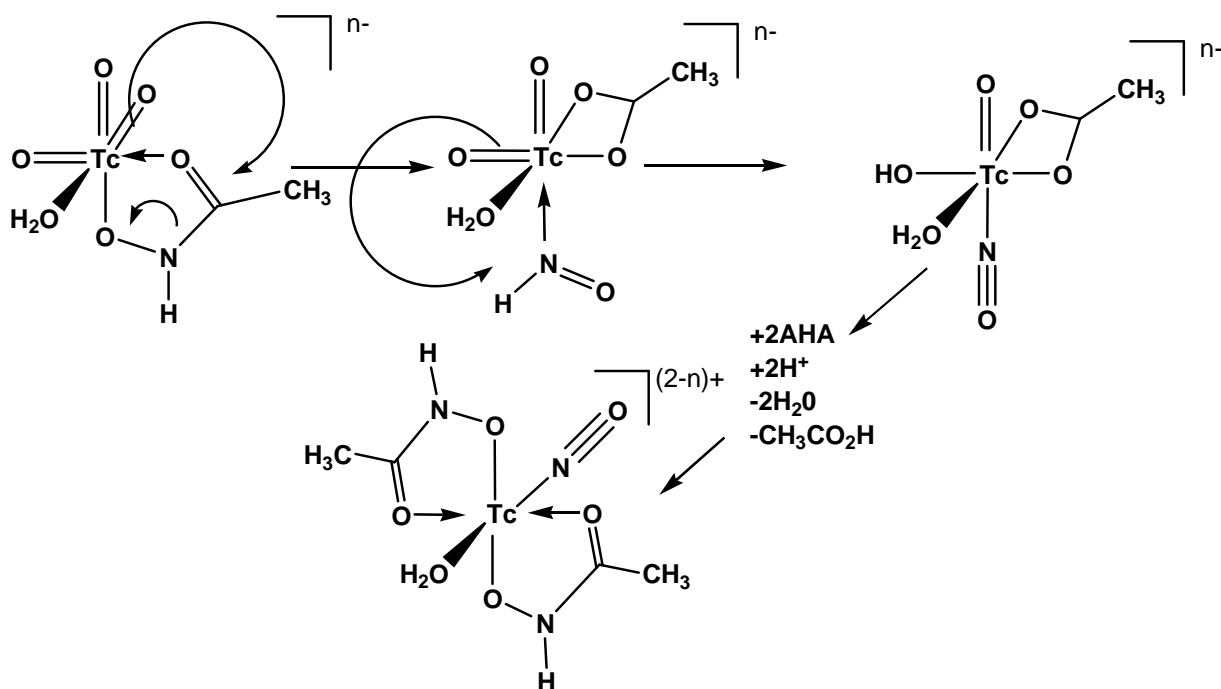
<sup>150</sup> Treaty On The Non-Proliferation Of Nuclear Weapons: <http://www.state.gov/www/global/arms/treaties/npt1.html>

<sup>151</sup> Gong, C.- M.; Lukens, W. W.; Poineau, F.; Czerwinski, K. R. *Reduction of Pertechnetate by Acetohydroxamic Acid: Formation of  $[\text{Tc(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  and Implications in the UREX Process*. Inorganic Chemistry, (2008), 47, p.6674.

<sup>152</sup> Taylor, R.J.; May, I. *The Reduction of Actinide Ions by Hydroxamic Acids*. Czechoslovak Journal of Physics, (1999), 49(1), p.617.

<sup>153</sup> Chung, D. Y.; Lee, E. H. *The Reduction of Np(VI) by Acetohydroxamic Acid in Nitric Acid Solution*. Bulletin of the Korean Chemical Society, (2005), 26, p.1692.

form.<sup>154,155,156</sup> Furthermore,  $^{99}\text{Tc}$  is difficult to quantify in complex matrices as there are limited techniques to determine its concentration and they generally require it to be isolated.<sup>157</sup> Many efforts have been made to safely and efficiently remove this product from radioactive streams.<sup>158,159,160,161,162,163,164</sup>



**Figure 32.-** Mechanism of formation of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  in the UREX+ process

<sup>154</sup> Paviet-Hartmann P, T. Hartmann, Optimizing Nuclear Waste Repository Development by Implementing Experimental Data on Radiolysis, Conf. Proc. Global **2007**, Boise, ID, 9-13 SEP 2007.

<sup>155</sup> Paviet-Hartmann P., Joshua Pak, Jared Horkley, Earle Wolfrom, "Enhancement of Separation Methods in Nuclear Fuel Recycling", Invited Talk, Idaho Academy of Sciences, (**2008**), 27-29 MAR 08, Boise, ID.

<sup>156</sup> Paviet-Hartmann P. J. Horkley, J. Pak, E. Brown, T. Todd, *Resorcinarenes and aza-crowns as new extractants for the separation of Technetium-99*, MRS Conference, (**2008**), Boston, USA.

<sup>157</sup> Paviet-Hartmann, P. *Applications of Crown Ethers To Selective Extraction and Quantitative Analysis of Technetium 99, Iodine 129, and Cesium 135 in Effluents*. Ph D Thesis, Université Paris XI, Orsay, France, (**1992**), Report FR CEA TH-369.

<sup>158</sup> Jalhoom, M. G. Extraction of pertechnetate ions by use of crown ethers from sulfuric acid solutions. *Radiochimica Acta*, (**1986**), 39(4), p.195.

<sup>159</sup> Jalhoom, M. G. Extraction of technetium by crown ethers and cryptands, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (**1986**), 104(3), p.131.

<sup>160</sup> Le Tuong Minh, Lengyel, T., Extraction of technetium by DB18C6 and 18C6 into nitrobenzene and acetylacetone from an aqueous phase containing sodium tetrahydroborate. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (**1989**), 136(5), p.363.

<sup>161</sup> Le Tuong Minh, Lengyel, T., The effect of solvent mixture composition on the extractive separation of technetium using a crown ether. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (**1989**), 136(3), p.219.

<sup>162</sup> Le Tuong Minh, Lengyel, T., Separation of molybdenum and technetium. Crown ether as extraction agent. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (**1989**), 135(6), p.403.

<sup>163</sup> Le Tuong Minh, Lengyel, T., Extraction of technetium from aqueous medium with the aid of crown ethers dissolved in benzene-acetone mixture. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (**1989**), 135(3), p.223.

<sup>164</sup> Le Tuong Minh, Lengyel, T. Extraction of technetium from ascorbic acid medium with crown ethers. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, (**1988**), 128(5), p.417.

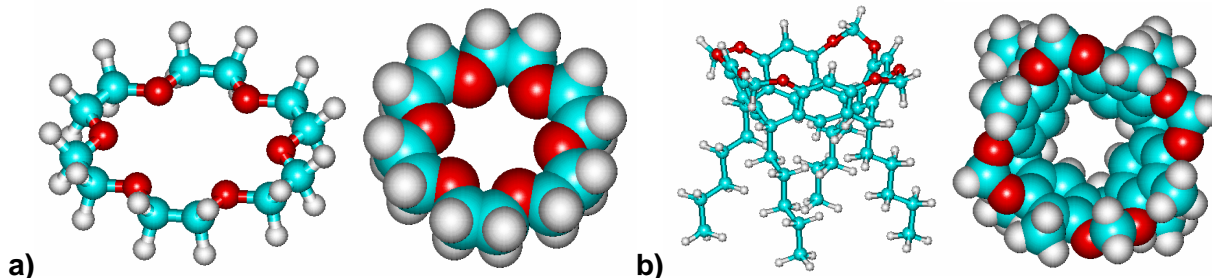


The goal of this work is to develop a procedure to concentrate and recover technetium from the UREX+ aqueous product stream to convert it to metal or oxide<sup>165</sup> for its transmutation or incorporation in potential waste forms.

To study the extraction of the species  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  have been selected compounds with different macrocyclic structures. In this type of molecules the degree of freedom has been restricted, impacting positively in the energy of complex formation, due to lower entropic cost, and therefore a higher value of the association constant. This effect is known as the macrocycle effect.<sup>166</sup>

Crown ethers (Figure 33a) are macrocyclic compounds capable of interacting attractively with cations forming supramolecular complexes, thanks to the donor effect of the oxygen atoms, thus enhancing the solubility of metal ions in organic solvents. The selectivity and stability of the complexes formed depend essentially on the size of the macrocycle. The cation that best suits the cavity will be the one giving rise to a higher association constant. Since its discovery by Pedersen in the 80's, these compounds have been the basis for the substrate-receptor concept in Supramolecular Chemistry.<sup>167</sup>

While the crown ethers are relatively flexible, the resorcinarenes are cyclic oligomers of resorcinol linked by methylene bridges, with less conformational freedom (Figure 33b). When the upper fence phenolic positions are joined in pairs, a perfect preorganized concave cavity is obtained, which has the ability to give rise to cation- $\pi$  interactions.



**Figure 33.-** Three-dimensional structure of macrocycles: a) crown ether, b) resorcinarene

These macromolecules can be functionalized with oxygen, sulfur and nitrogen donating functional groups with various cavity sizes and/or bonding modes. In addition to the newly designed compounds, commercially available crown ethers of different ring size, from 12-crown-4 to 30-crown-10, and derivatization have been evaluated.

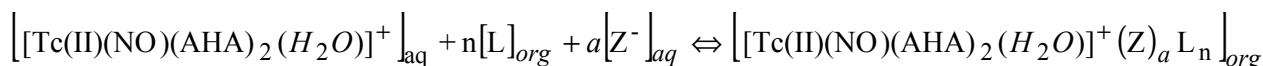
The mechanism of extraction can be described by the following Equation 2, involving complexation of Tc as a cationic species:  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  by a resorcinarene (**R**) or a crown ether (**CE**). An anion (**Z**<sup>-</sup>) is necessary to conserve charge neutrality of the complex

<sup>165</sup> Poineau, B.F.; Mazaubrun, J. Du; Ford, D.; Fortner, J.; Kropf, J.; Silva, G. W. C.; Smith, N.; Long, K.; Jarvinen, G.; Czerwinski K. *Uranium/Technetium Separation for the UREX Process Synthesis and Characterization of Solid Reprocessing Forms*. *Radiochimica Acta*, (2008), 96, p.527.

<sup>166</sup> Atwood, J.L.; Davies, J.E.D.; Macnicol, D.D.; Vögtle, F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry* Eds. Oxford, Pergamon, (1996), 1-10.

<sup>167</sup> Pedersen, C.J. *The Discovery of Crown Ethers Science*, (1988), 241(4865), p.536.

formed and extracted into the organic phase,<sup>168</sup> which could be  $\text{NO}_3^-$  provided by the acid aqueous phase ( $\text{HNO}_3$ ) or  $\text{OH}^-$  provided by the alkaline aqueous phase ( $\text{KOH}$ ).



**Equation 2.-** Formation of the Technetium complex

The macrocycles (crown ethers and resorcinarenes) shown in Figure 33 were chosen to investigate the  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  removal because crown ethers have been shown to extract Tc efficiently from real effluents issued from the PUREX process<sup>169,170,171</sup> and moreover crown ethers are used in different processes to separate effectively metal ions such as Cs.<sup>168</sup>

<sup>168</sup> Majdan, M.; Sperline, R. P.; Gu, W.- G.; Yu, W.- H. *Interaction of Long Chain Alcohol "Modifiers" with Lix Solvents Extraction Reagents*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (1989), 7(6), p.987.

<sup>169</sup> Paviet-Hartmann, P. *Solvent Extraction of 99-Tc from Radioactive Intermediate Liquid Waste by Dibenzo-18-Crown-6*. Proceedings of the International Conference on Waste Management, Tucson, Arizona, USA, (2002).

<sup>170</sup> Paviet-Hartmann, P.; Hartmann, T. *Separation of Long-Lived Fission Products 99-Tc and 129-I from Synthetic Effluents by Crown Ethers*. Proceedings of the International Conference on Waste Management, Tucson, Arizona, USA, (2006).

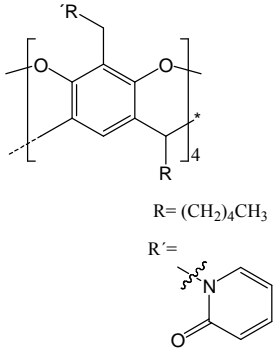
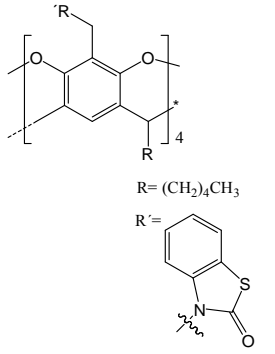
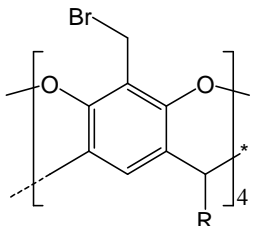
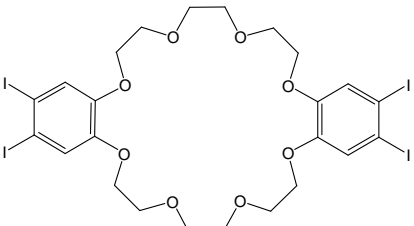
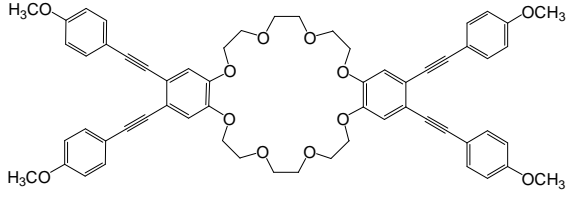
<sup>171</sup> Paviet-Hartmann, P.; Horkley, J.; Brown, E.; Pak, J. *Synthesis of New Macrocyclic Compounds for the Selective Extraction of Technetium-99*. Proceedings of the 42<sup>nd</sup> Western Regional Meeting of the American Chemical Society, Las Vegas, NV, USA, (2008).

***4.1. Extraction studies of  $[Tc(II)(NO)(H_2O)(AHA)_2]^+$  by newly synthesised macrocyclic compounds***



Five newly synthesised macrocompounds (Table 5), three resorcinarenes (**R-1**, **R-2** and **R-3**) and two crown ethers with ring size of 24-crown-8 (**CE-METHOXI-24C8** and **CE-IODO-24C8**), were evaluated for  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  extraction from acidic (1 M  $\text{HNO}_3$ ) and alkaline (2 M  $\text{KOH}$ ) solutions prepared according to the experimental procedure. For comparison purposes the concentration of all macrocompounds studied in the organic phase was 0.001 M, using several organic diluents with different dielectric constants (Table 6), as well as solvent modifiers, such as n-propanol and ascorbic acid, that were used to enhance the distribution ratio of technetium species.

**Table 5.-** List of new macrocyclic compounds synthesised and tested for the extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$

Compound	
 <p>R = <math>(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3</math> R' =</p> <p>Tetrakis(<i>N</i>-2-pyridonyl) methylresorcin[4]arene pentyl foot</p> <p><b>(R-1)</b></p>	 <p>R = <math>(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3</math> R' =</p> <p>Tetrakis(<i>N</i>-2-benzothiazolonyl) methylresorcin[4] arene pentyl foot</p> <p><b>(R-2)</b></p>
 <p>R = <math>(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3</math></p> <p>Tetra bromo resorcen(4)arene</p> <p><b>(R-3)</b></p>	 <p>4,4',5,5'-Tetraiododibenzo-24-crown-8 ether</p> <p><b>(CE-IODO-24C8)</b></p>
 <p>4,4',5,5'-tetra((4-methoxyphenyl)ethynyl)dibenzo-24-crown-8-ether</p> <p><b>(CE-METHOXI-24C8)</b></p>	

**Table 6.-** List of the diluents tested for the extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ 

Solvent	Dielectric constant (20 °C)	Aqueous phase
Nitrobenzene	34.8	2 M KOH
(80:20) <sub>%vol</sub> Nitrobenzene /acetone	34.8 - 20.7	2 M KOH
o-Xylene	2.6	2 M KOH
Cyclohexanone	18.2	2 M KOH
Cyclohexanone + ascorbic acid	-----	2 M KOH + 0.5 M AA
Methyl isobutyl ketone	13.1	2 M KOH
Methyl isobutyl ketone	13.1	1 M HNO <sub>3</sub>
(30:70) <sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane	TBP= 8.0 (30 °C) n-dodecane= 2.0	1 M HNO <sub>3</sub> (50:50) <sub>%vol</sub> n-propanol
(80:20) <sub>%vol</sub> Toluene/acetone	2.4 - 20.7	1 M HNO <sub>3</sub>

The nature of the solvent is one of the most influential variables in the extraction processes,<sup>172,173,174</sup> thus, the positively charged species  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  should be dissolved in a pure solvent or mixture of solvents whose polarity allows the molecules to solvate the positive charge and encourage the transfer of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  from the aqueous to the organic phase. In addition, the presence of ascorbic acid or nicotinic acid may have a synergistic effect on the extraction, so in the case of using cyclohexanone, it was also decided to add 0.5 M ascorbic acid.<sup>175</sup> When a mixture (30:70)<sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane was used as solvent, the aqueous phase was modified with 50<sub>%vol</sub> n-propanol to prevent third phase formation.<sup>176,177</sup>

<sup>99</sup>Tc concentration was determined in each phase by liquid scintillation counting (LSC) for every experiment, following the experimental procedure.

The distribution ratio values obtained with the newly synthesised compounds are shown in Figure 34.

<sup>172</sup> Jalhoom, J.G.; *Extraction of Technetium by Crown Ethers and Cryptands*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, (1986), 104(3), p.131.

<sup>173</sup> Minh, L.T.; Lengyel, T. *Extraction of Technetium from Ascorbic Acid Medium with Crown Ethers*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, (1988), 128(5), p.417.

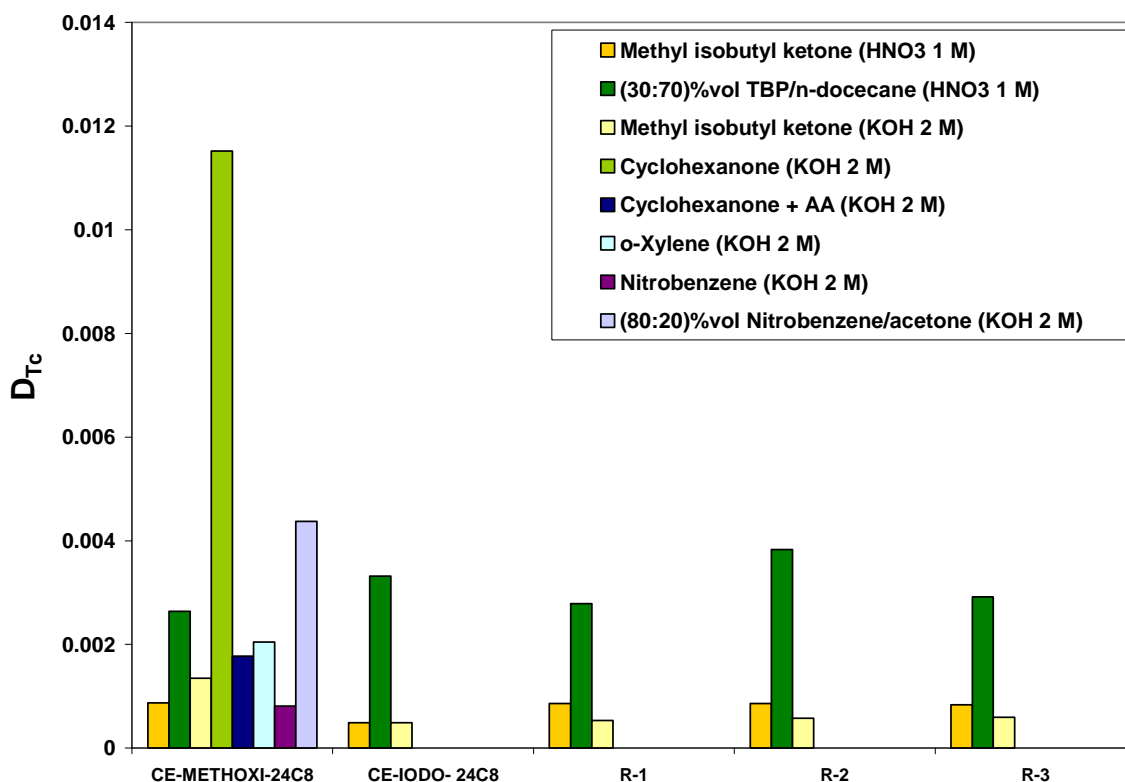
<sup>174</sup> Minh, L.T.; Lengyel, T. *Extraction of Technetium from Aqueous Medium with the Aid of Crown Ethers Dissolved in Benzene-Acetone Mixture*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, (1989), 135(3), p.223.

<sup>175</sup> Mokshina, N. Y.; Erina, O. V.; Pakhomova, O. A.; Savushkin, R. V. *Synergism in the Extraction of Ascorbic and Nicotinic Acids by Binary Solvent Mixtures*. Russian Journal of Physical Chemistry, (2007), 81, p.1964.

<sup>176</sup> Srinivasan, T. G.; Dhamodaran, R.; Suresh, A.; Vasudeva Rao, P. R.; Vijayasaradhi, S. *Third Phase Formation in Extraction of Thorium Nitrate by Mixtures of Trialkyl Phosphates*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (1998), 16(4), p.1001.

<sup>177</sup> Chiarizia, R.; Briand, A. *Third Phase Formation in the Extraction of Inorganic Acids by TBP in N-Octane*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2007), 25, p.351.

When the species  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  is in an acidic medium (1 M  $\text{HNO}_3$ ), distribution ratio values of all macrocyclic compounds tested were less than 0.003. In the case of alkaline medium (2 M  $\text{KOH}$ ), the distribution ratios were lower than 0.006, except in the case of compound **CE-METHOXI-24C8** in cyclohexanone, which showed a distribution ratio of 0.011.



Organic Phase:  $[\text{L}] = 0.001 \text{ M}$  in methyl isobutyl ketone, (30:70)<sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane, cyclohexanone, cyclohexanone + ascorbic acid, o-xylene, nitrobenzene and (80:20)<sub>%vol</sub> nitrobenzene /acetone.

Aqueous Phase:  $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$  or  $[\text{KOH}] = 2 \text{ M}$ ,  $[\text{Tc}] = 10^{-4} \text{ M}$  (~6.2 kBq).

**Figure 34.-** Extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  by newly synthesised macrocompounds in different solvents





**4.2. Extraction studies of  $[Tc(II)(NO)(H_2O)(AHA)_2]^+$   
by commercial crown ethers**



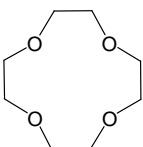
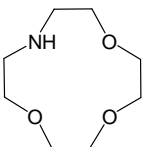
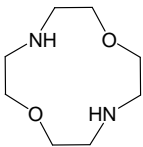
Nineteen commercial crown ethers with ring size from **12C4** to **30C10** (Table 7 to Table 11) were evaluated for  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  extraction from acidic (1 M  $\text{HNO}_3$ ) and alkaline (2 M  $\text{KOH}$ ) solutions, at a concentration of 0.001 M, dissolved in different solvents (Table 6), prepared according to the experimental procedure.

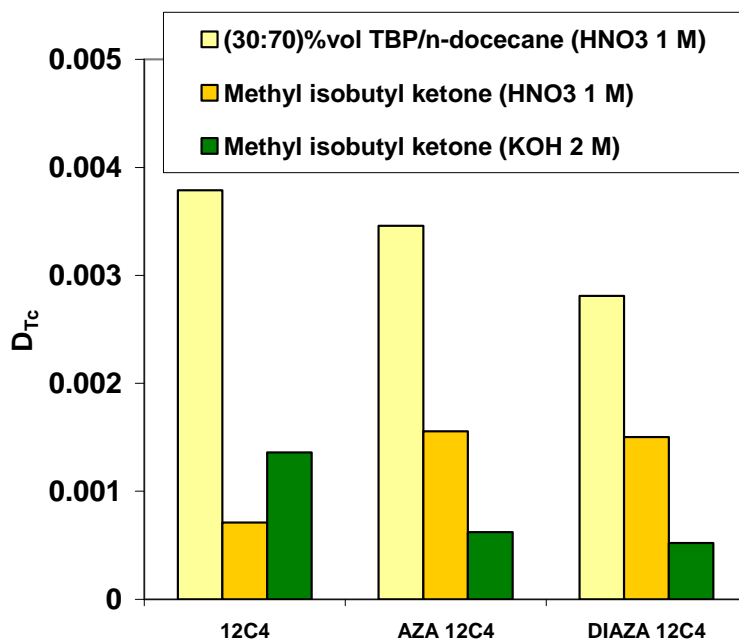
#### 4.2.1. Crown ethers **12C4** and **15C5**

The CE group belonging to the **12C4** and **15C5** are shown in Table 7 and Table 8, respectively. The distribution ratio values of the  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  species in 1 M  $\text{HNO}_3$  and 2 M  $\text{KOH}$  obtained with these CE are shown in Figure 35 and Figure 36.

In all cases the distribution ratio values are lower than 0.005, although it is important to notice that the highest values were obtained when the mixture (30:70)<sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane was used as solvent and the aqueous solution was modified with 50<sub>%vol</sub> n-propanol. There was no influence of the cavity size of these CE in the  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  extraction, because both CE groups have too small cavity size (between 1.2 Å and 1.5 Å for **12C4** and between 1.7 Å and 2.5 Å for **15C5**) to accommodate the bulky cation under study. On the other hand, the presence of weak donor atoms, such as N, in compounds **DIAZA12C4** and **AZA12C4** do not seem to influence the distribution ratio of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ .

**Table 7.-** Crown ethers in **12C4** rings tested for the extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ .  
Cavity diameter (1.2 Å - 1.5 Å)

Abbreviated Name	Compound	Name
<b>12C4</b>		12-crown-4
<b>AZA12C4</b>		1-Aza-12-crown-4
<b>DIAZA12C4</b>		1,7-Diaza-12-crown-4



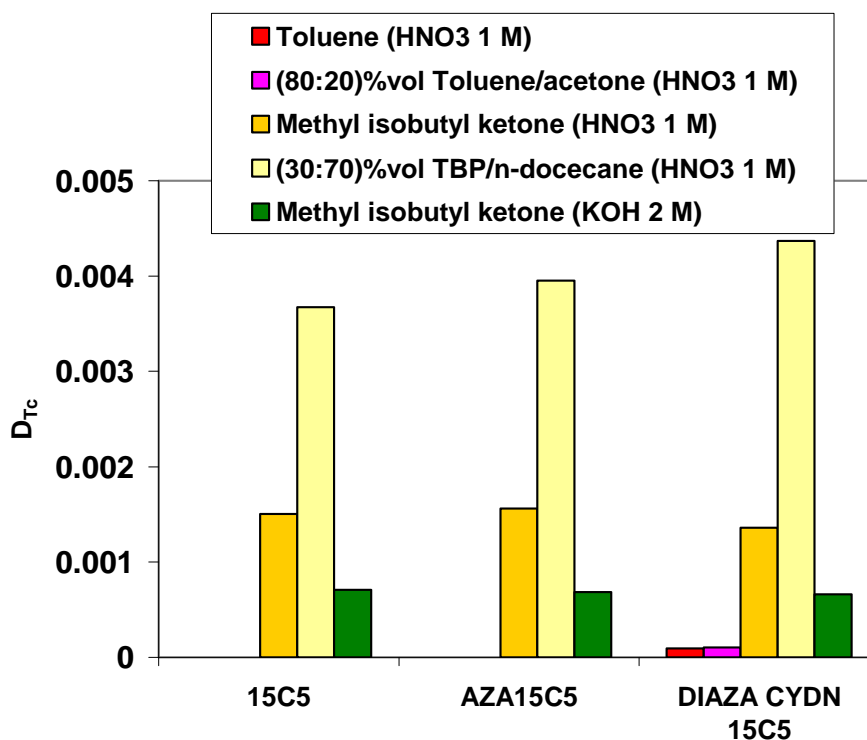
Organic Phase:  $[\text{L}] = 0.001 \text{ M}$  in (30:70)<sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane and methyl isobutyl ketone.

Aqueous Phase:  $[\text{Tc}] = 10^{-4} \text{ M}$  (~6.2 kBq) in 1 M HNO<sub>3</sub> or 2 M KOH.

**Figure 35.-** Extraction of  $[\text{Tc}(\text{II})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{AHA})_2]^+$  by CE **12C4** in different solvents

**Table 8.-** Crown ethers in **15C5** rings tested for the extraction of  $[\text{Tc}(\text{II})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{AHA})_2]^+$ .  
Cavity diameter (1.7 Å -2.5 Å)

Abbreviated Name	Compound	Name
15C5		15-crown-5
AZA15C5		1-aza-15-crown-5
DIAZA CYDN 15C5		1,4,10-trioxa- 7,3-diazacyclopentadecane



Organic Phase: [L] = 0.001 M in toluene, (80:20)%vol toluene/acetone, methyl isobutyl ketone and (30:70)%vol TBP/n-dodecane.

Aqueous Phase: [Tc] =  $10^{-4}$  M (~6.2 kBq) in 1 M HNO<sub>3</sub> or 2 M KOH.

**Figure 36.-** Extraction of [Tc(II)(NO)(H<sub>2</sub>O)(AHA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> by CE **15C5** in different solvents

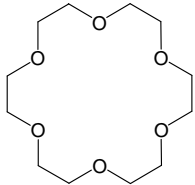
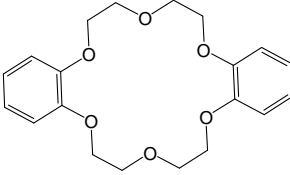
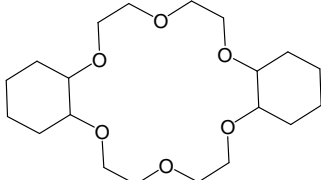
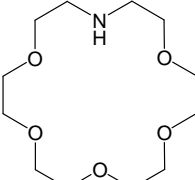
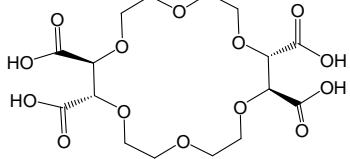
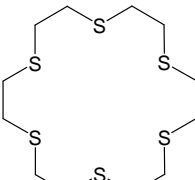
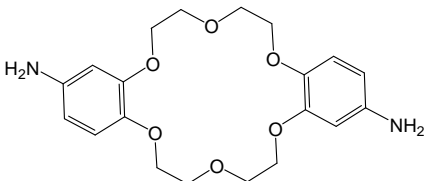
#### 4.2.2. Crown ethers **18C6**

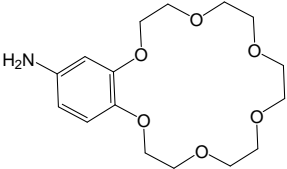
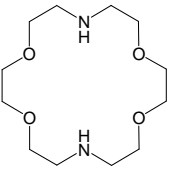
Figure 37 illustrates the extraction of [Tc(II)(NO)(H<sub>2</sub>O)(AHA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> from 1M HNO<sub>3</sub> by **18C6** crown ethers (Table 9). The distribution ratio values of <sup>99</sup>Tc species are lower than 0.004, with the highest values obtained with the extractant **AZA18C6** in the mixture (30:70)%vol TBP/n-dodecane.

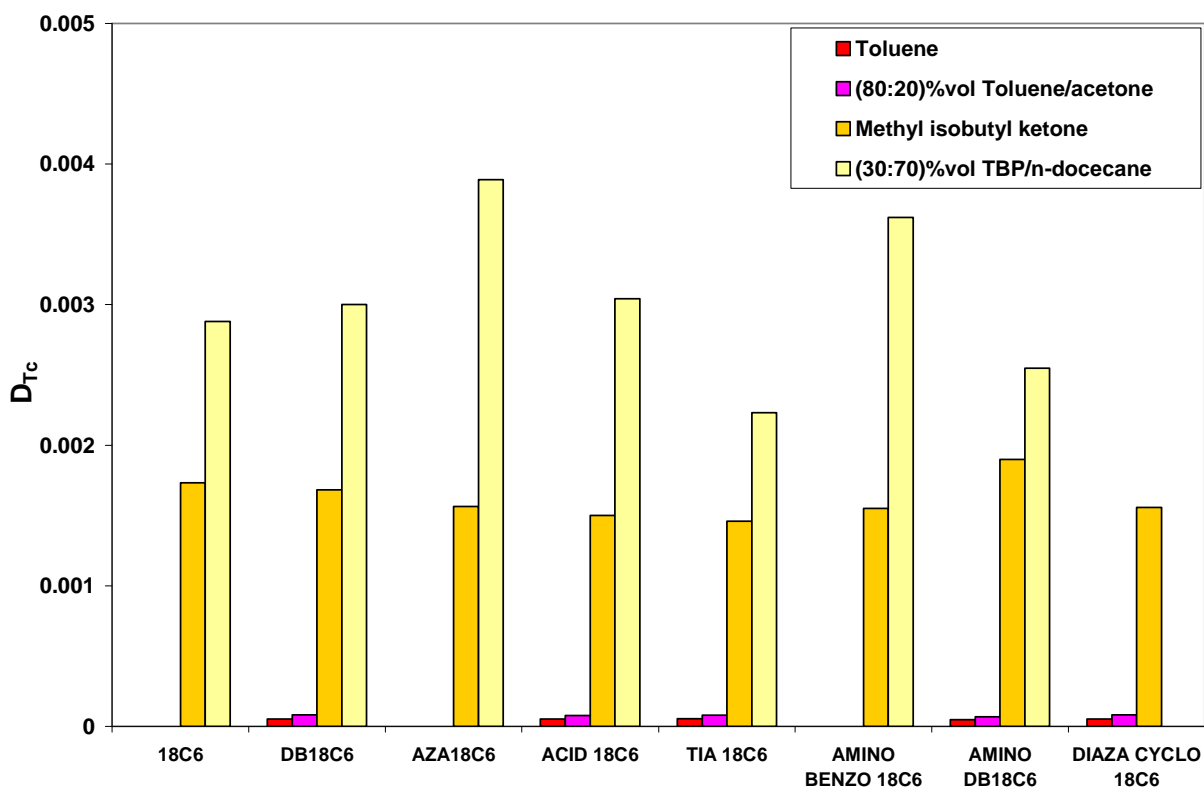
In alkaline medium (Figure 38), the distribution ratio values of [Tc(II)(NO)(H<sub>2</sub>O)(AHA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> were six times higher than those obtained in acidic media with **AZA18C6** in cyclohexanone.

The presence of soft donors, such as N atoms, (**AZA18C6**) increases the distribution ratio values of <sup>99</sup>Tc species from 0.0025 for **18C6**, in (30:70)%vol TBP/n-dodecane, to 0.0042. However, the most important here, for all crown ethers studied, it is that the overall extraction of [Tc(II)(NO)(H<sub>2</sub>O)(AHA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> is increased by using cyclohexanone as diluent.

**Table 9.-** Crown ethers in **18C6** rings tested for the extraction of  $[\text{Tc}(\text{II})(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})(\text{AHA})_2]^+$ .  
Cavity diameter (2.6 Å -3.2 Å)

Abbreviated Name	Compound	Name
<b>18C6</b>		18-crown-6
<b>DB18C6</b>		Dibenzo-18-crown-6
<b>DC18C6</b>		Dicyclohexano-18-crown-6
<b>AZA18C6</b>		1-Aza-18-crown-6
<b>ACID 18C6</b>		(-)-(18-crown-6)-2,3,11,12-tetracarboxylic acid
<b>THIA 18C6</b>		1,4,7,10,13,16- hexathia-cyclooctadecane
<b>AMINODIBENZO 18C6</b>		4-Aminodibenzo-18-crown-6

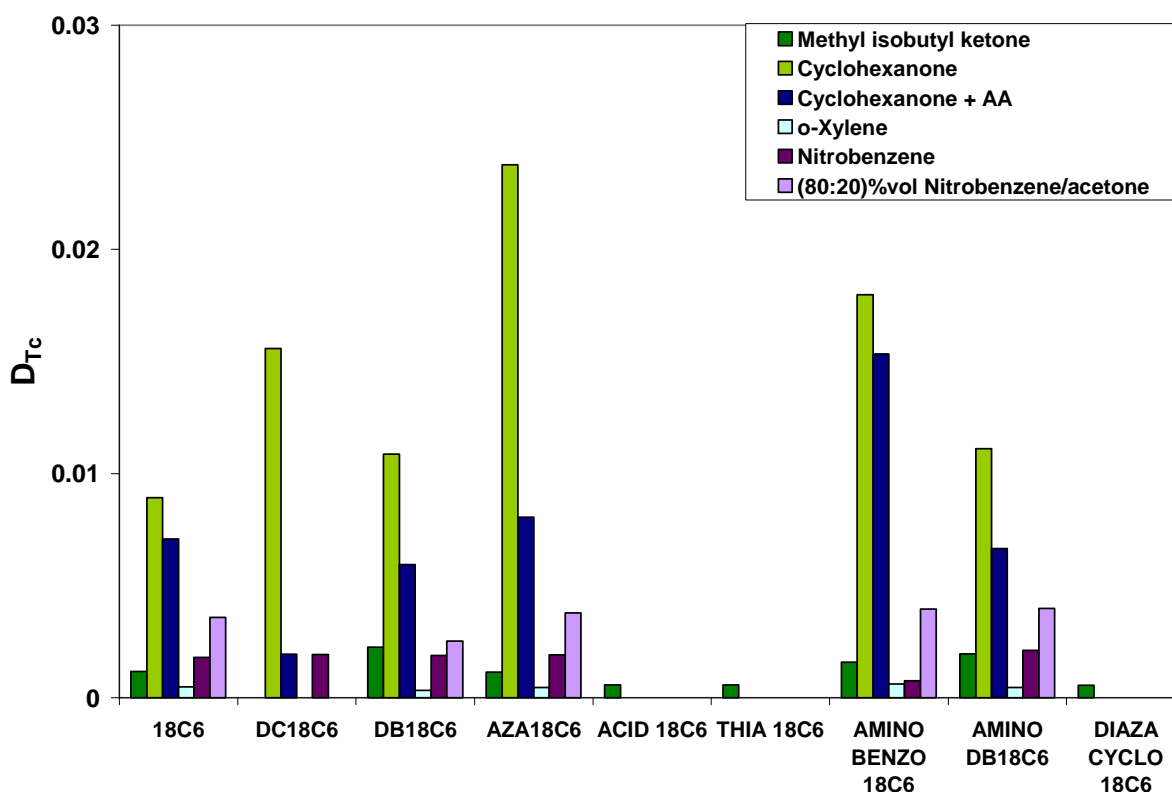
AMINO BENZO 18C6		4-Aminobenzo-18-crown-6
DIAZACYCLO 18C6		1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane



Organic Phase: [L] = 0.001 M in toluene, (80:20)%vol toluene/acetone, methyl isobutyl ketone, (30:70)%vol TBP/n-dodecane.

Aqueous Phase: [Tc] =  $10^{-4}$  M (~6.2 kBq) in 1 M HNO<sub>3</sub>.

**Figure 37.-** Extraction of [Tc(II)(NO)(H<sub>2</sub>O)(AHA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> by CE **18C6** in different solvents in **acidic media**



Organic Phase:  $[\text{L}] = 0.001 \text{ M}$  in methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, cyclohexanone + ascorbic acid, o-xylene, nitrobenzene and (80:20)%<sub>vol</sub> nitrobenzene /acetone.

Aqueous Phase:  $[\text{Tc}] = 10^{-4} \text{ M}$  (~6.2 kBq) in 2 M KOH.

**Figure 38.-** Extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  by CE **18C6** in different solvents in **alkaline media**

#### 4.2.3. Crown ethers **24C8**

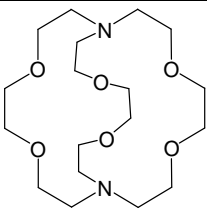
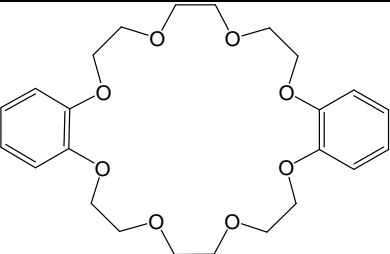
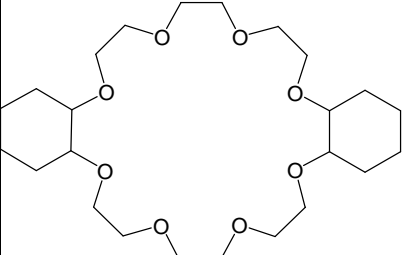
Compounds **DBC24C8**, **DC24C8** and **DIAZA COSANE 24C8** (Table 10) had the same extraction behavior towards  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  in acidic solution (Figure 39) as well as in alkaline solution (Figure 40). **DIAZA COSANE 24C8** is by far the best extractant with a distribution ratio of 0.015 in cyclohexanone.

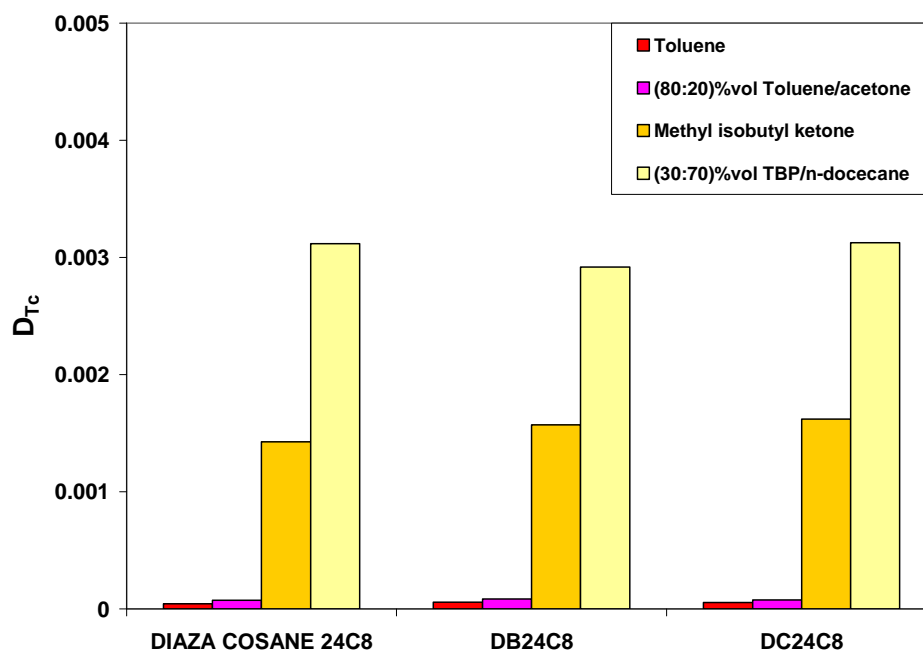
The presence of cyclohexyl groups in the crown ethers studied tends to increase the basicity of the ether oxygens and also allows the ring to have more flexibility, thus, **DC24C8** tends to have higher binding constants than the benzo counterparts, which explains the value of the distribution ratio of Tc obtained with **DC24C8** in (30:70)%<sub>vol</sub> TBP/n-dodecane, ( $D_{\text{Tc}} = 0.004$ ). It can be concluded that the presence of benzo groups attached to the skeleton of the crown ether did not favour the extraction of  $^{99}\text{Tc}$  species.

These three **24C8** CE showed similar behavior to each other in the experimental conditions tested, 1 M  $\text{HNO}_3$  or 2 M KOH, and in the different solvents or mixtures of solvents used. The increase of the cavity size from **18C6** (2.6 Å - 3.2 Å) to **24C8** (4.5 Å - 5.6 Å) did not modify the distribution ratio values at all.



**Table 10.-** Crown ethers in **24C8** rings tested for the extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ .  
Cavity diameter (4.5 Å -5.6 Å)

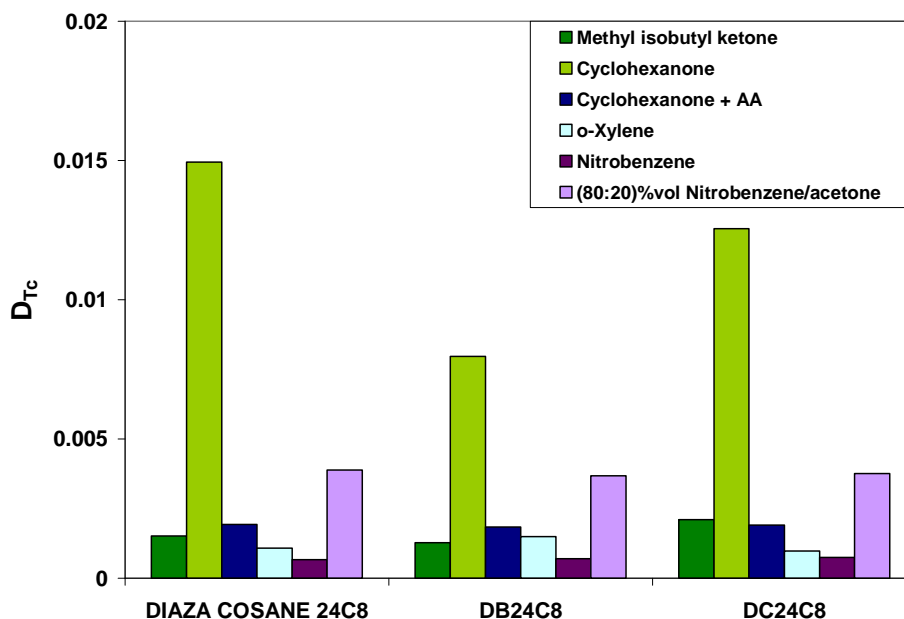
Abbreviated Name	Compound	Name
DIAZA COSANE 24C8		4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[888]hexacosane
DB24C8		Dibenzo-24-crown-8
DC24C8		Dicyclohexano-24-crown-8



Organic Phase:  $[\text{L}] = 0.001 \text{ M}$  in toluene, (80:20) $\%$ vol toluene /acetone, methyl isobutyl ketone and (30:70) $\%$ vol TBP/n-dodecane.

Aqueous Phase:  $[\text{Tc}] = 10^{-4} \text{ M}$  (~6.2 kBq) in 1 M  $\text{HNO}_3$ .

**Figure 39.-** Extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  by CE **24C8** in different solvents in **acidic media**



Organic Phase:  $[\text{L}] = 0.001 \text{ M}$  in methyl isobutyl ketone, cyclohexanone, cyclohexanone + ascorbic acid, o-xylene, nitrobenzene and (80:20) $\%$  $\text{vol}$  nitrobenzene /acetone.

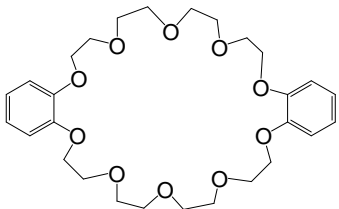
Aqueous Phase:  $[\text{Tc}] = 10^{-4} \text{ M}$  ( $\sim 6.2 \text{ kBq}$ ) in  $2 \text{ M KOH}$ .

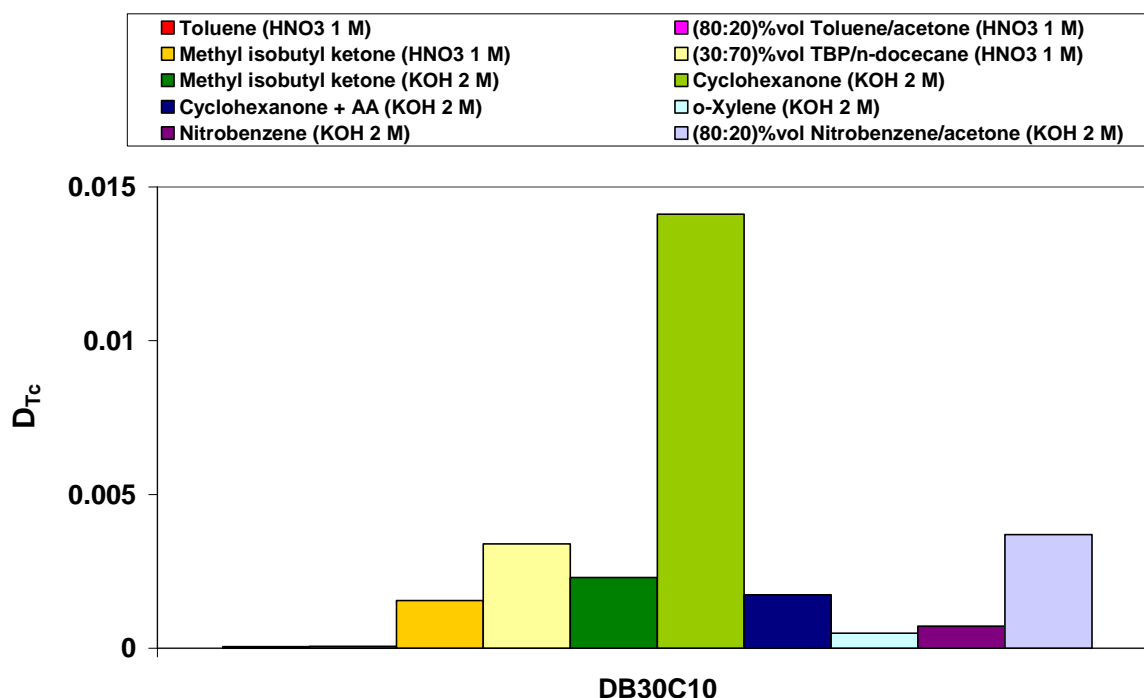
**Figure 40.-** Extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  by CE **24C8** in different solvents in **alkaline media**

#### 4.2.4. Crown ether 30C10

The DB30C10, belonging to the **30C10** (Table 11), presents a similar behavior to the **24C8** CE group, showing distribution ratios of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  between 0.004 in  $1 \text{ M HNO}_3$  with the mixture (30:70) $\%$  $\text{vol}$  TBP/n-dodecane and 0.015 in  $2 \text{ M KOH}$  with cyclohexanone (Figure 41).

**Table 11.-** Crown ethers in **30C10** rings tested for the extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ .  
Cavity diameter ( $> 5.2 \text{ \AA}$ )

Abbreviated Name	Compound	Name
DB30C10		Dibenzo-30-crown-10



Organic Phase: [L] = 0.001 M in toluene, (80:20)%<sub>vol</sub> toluene/acetone, methyl isobutyl ketone, (30:70)%<sub>vol</sub> TBP/n-dodecane, cyclohexanone, cyclohexanone + ascorbic acid, o-xylene, nitrobenzene and (80:20)%<sub>vol</sub> nitrobenzene /acetone.

Aqueous Phase: [Tc] =  $10^{-4}$  M (~6.2 kBq) in 1 M HNO<sub>3</sub> or in 2 M KOH.

**Figure 41.-** Extraction of [Tc(II)(NO)(H<sub>2</sub>O)(AHA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> by CE **30C10** in different solvents

#### 4.2.5. Summary of the results obtained with the commercial CE

The experiments conducted here have demonstrated that Tc(II) as [Tc(II)(NO)(AHA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> can be extracted by macrocompounds from acidic and alkaline solutions. Studies, based on X-ray diffraction, to unravel the structure of the complex CE-([Tc(II)(NO)(AHA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>) formed during the extraction step will be performed in the future.

Table 12 shows the most relevant results of the distribution ratio values of [Tc(II)(NO)(H<sub>2</sub>O)(AHA)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> extraction obtained with the commercial CE employed as extractants in the experimental conditions indicated.

Among the nineteen commercial CE studied, both in acidic and in alkaline medium, **AZA18C6** is the compound that showed promises with the highest distribution ratio values. The extraction of [Tc(II)(NO)(AHA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> increases when cyclohexanone or methyl isobutyl ketone are used as solvents, probably due to the ability of ketones to stabilize the cationic species under study ([Tc(II)(NO)(AHA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>).

It can be concluded that the species [Tc(II)(NO)(AHA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> is slightly extracted by macrocyclic compounds in acidic and alkaline medium. CE whose cavity has a size between 2.6 Å and 3.2 Å (**18C6**) and 4.5 Å and 5.6 Å (**24C8**) show higher distribution ratios to the [Tc(II)(NO)(AHA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> species than the CE which inner cavity is smaller or larger. The

presence of heteroatoms (nitrogen or sulfur) in the structure of the CE, does not affect or increase the distribution ratios of the  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  species.

It was decided not continuing the  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  study by the newly synthesised or commercial macrocyclic compounds because the Tc species is weakly extracted and the distribution ratio values are very low to fulfill the requirements to advance to the next step of this Thesis Working Plan.

**Table 12.-** Highest distribution ratios of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  obtained with each group of CE

CE group	Aqueous medium	$D_{\text{Tc}}^*$	CE	Solvent
<b>12C4</b>	1 M $\text{HNO}_3$	0.0038	<b>12C4</b>	(30:70) <sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane
	2 M KOH	0.0014	<b>12C4</b>	Methyl isobutyl ketona
<b>15C5</b>	1 M $\text{HNO}_3$	0.0044	<b>DIAZA CYDN 15C5</b>	(30:70) <sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane
	2 M KOH	0.0007	<b>15C5</b>	Methyl isobutyl ketona
<b>18C6</b>	1 M $\text{HNO}_3$	0.024	<b>AZA18C6</b>	(30:70) <sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane
	2 M KOH	0.0039	<b>AZA18C6</b>	Cyclohexanone
<b>24C8</b>	1 M $\text{HNO}_3$	0.0031	<b>DIAZA COSANE 24C8 y DC24C8</b>	(30:70) <sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane
	2 M KOH	0.015	<b>DIAZA COSANE 24C8 y DC24C8</b>	Cyclohexanone
<b>30C10</b>	1 M $\text{HNO}_3$	0.0038	<b>DB30C10</b>	(30:70) <sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane
	2 M KOH	0.012	<b>DB30C10</b>	Cyclohexanone

\* Highest values of the distribution ratio of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  obtained

## **5. EXTRACCIÓN SELECTIVA DE An(III) y Ln(III)**



Los primeros estudios de nuevos extractantes enfocados al desarrollo del proceso DIAMEX dieron como resultado el compuesto malonamida (**MA**) *N,N'*-dimetil-*N,N'*-diocetilhexiletoxi-malonamida (**DMDOHEMA**), desarrollado en el CEA-Marcoule (Francia).<sup>178,179</sup> Esta **MA** ha sido estudiada en profundidad debido a sus interesantes propiedades de extracción de An(III) y Ln(III) y, en la actualidad, es el compuesto de referencia de los procesos que se están probando a escala semi-industrial en la planta de reelaboración de CI que opera Areva en La Hague (Francia).<sup>180</sup>

Los compuestos diglicolamida (**DGA**), que al igual que las **MA** son derivados de diamida pero en los que un heteroátomo, oxígeno, nitrógeno o azufre, se introduce en la cadena que une los dos grupos amida, fueron presentados inicialmente por Stephan y col.<sup>181,182</sup> para la extracción de Yb(III), La(III) y varios metales alcalino-térreos, Ca(II) y Sr(II), principalmente. Su aplicación para la separación de Am(III) y Eu(III) fue llevada a cabo en 1996 por Sasaki y Choppin<sup>183</sup>, pero no fue hasta 2001 cuando se publicó el descubrimiento de varios compuestos **DGA** con interesantes propiedades de extracción de An(III) y Ln(III).<sup>184</sup> Entre ellos destaca el compuesto *N,N,N',N'*-tetraoctil-diglicolamida (**TODGA**), cuya capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III) es tres órdenes de magnitud mayor que la del compuesto **DMDOHEMA** en las mismas condiciones experimentales<sup>185</sup> (Figura 42 y Tabla 13). El compuesto **TODGA**, además de presentar excelentes propiedades de extracción de An(III), An(IV) y Ln(III), es muy soluble en disolventes alifáticos, se obtiene a través de una síntesis sencilla y sus disoluciones pueden ser incineradas una vez agotadas. Por todo esto, se abordó el estudio de compuestos **DGA** para la separación de An(III) y Ln(III) de los demás elementos presentes en los RLAA procedentes del proceso PUREX.<sup>186,187</sup>

<sup>178</sup>Musikas, C. Solvent Extraction for the Chemical Separations of the 5f Elements. *Inorganica Chimica Acta*, (1987), 140, p.197.

<sup>179</sup>Cuillerdier, C.; Musikas, C.; Hoel, P. *Treatment of Nuclear Waste Solutions Using a New Class of Extractants*, in *New Separation Chemistry Techniques for Radioactive Waste Applications*, E.A. Science, Editor, (1991), London and New York. p.41.

<sup>180</sup>Bisel, I.; Nicol C.; Charbonnel P. *Inactive DIAMEX Test with the Optimized Extraction Agent DMDOHEMA*. Proceedings of the 5th International Conference on Exchange Meeting on Actinides and Fission Products Partitioning and Transmutation, Belgium, (1998).

<sup>181</sup>Stephan, H.; Gloe, K.; Beger, J.; Mühl, P. *Liquid Liquid Extraction of Metal Ions with Amido Podans*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (1991), 9(3), p.459.

<sup>182</sup>Stephan, H.; Gloe, K.; Beger, J.; Mühl, P. *Liquid-Liquid Extraction of Strontium with Amido Podands*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (1991), 9(3), p.435.

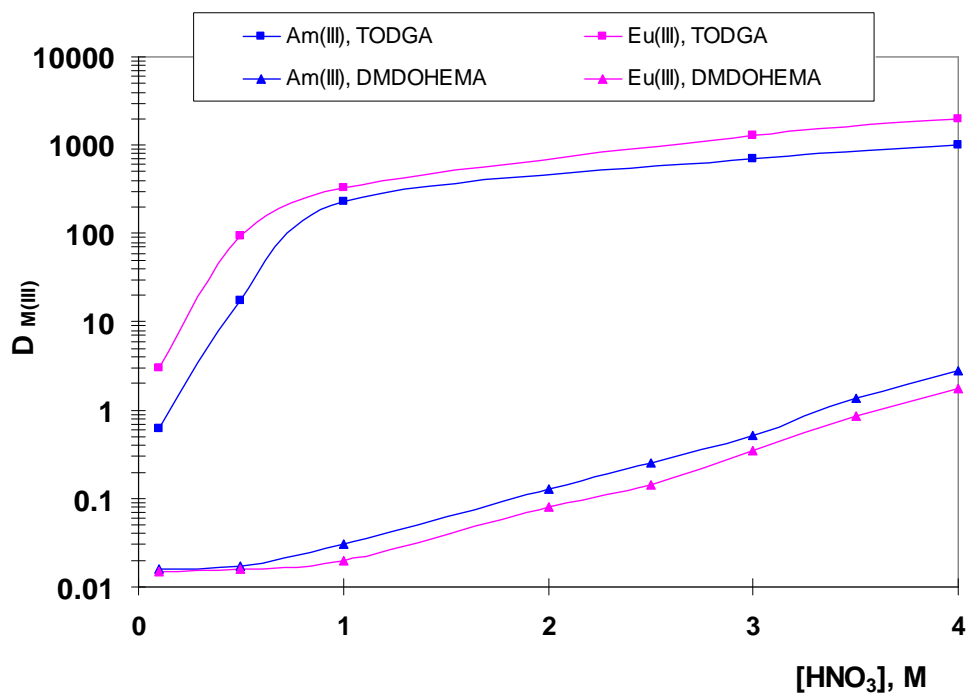
<sup>183</sup>Sasaki, Y.; Choppin, G.R. Solvent Extraction of Europium, Thorium, Uranium, Neptunium and Americium with *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-Diethyl-3-Oxapentanediamide and Its Analogous Compounds. *Analytical Science*, (1996), 12, p.225.

<sup>184</sup>Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Tachimori, S. The Novel Extractants, Diglycolamides, for the Extraction of Lanthanides and Actinides in HNO<sub>3</sub>-n-dodecane System. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2001), 19(1), p.91.

<sup>185</sup>Sasaki, Y.; Tachimori, S. Extraction of Actinides (III), (IV), (V), (VI) and Lanthanides (III) by Structurally Tailored Diamides. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2002), 20(1), p.21.

<sup>186</sup>Tachimori, S.; Suzuki, S.; Sasaki, Y. *A Process of Spent Nuclear Fuel Treatment with the Interim Storage of TRU by Use of Amidic Extractants*. *Energy Society of Japan (in Japanese)*, (2001), 43, p.1235.

<sup>187</sup>Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Kimura, T. A Method for the Determination of Extraction Capacity and Its Application To *N,N,N',N'*-Tetraalkyl derivatives of Diglycolamide- Monoamide n-dodecane Media. *Analytica Chimica Acta*, (2005), 543, p.31.



Disolución orgánica: [L] = 0.2 M en 100%vol TPH.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 2.0 M, 2.5 M, 3.0 M, 3.5 M y 4.0 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 42.-** Variación de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) de **DMDOHEMA** y **TODGA** con la concentración de HNO<sub>3</sub>

**Tabla 13. -** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **TODGA** y **DMDOHEMA** en las mismas condiciones experimentales

Disolución orgánica: [**DMDOHEMA**] = 0.2 M y 0.65 M en TPH y [**TODGA**] = 0.2 M en (95:5)%vol TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

Compuesto	D <sub>Am</sub>	D <sub>Eu</sub>
<chem>CCCCCCCCNC(=O)C(C)C(=O)N(C)CCCCCCCCC</chem>	0.62	0.30
[L] = 0.2 M	[L] = 0.2 M	[L] = 0.2 M
<b>DMDOHEMA</b>	7	3
[L] = 0.65 M*	[L] = 0.65 M*	[L] = 0.65 M*
<chem>CCCCCCCCNC(=O)CCOC(=O)N(C)CCCCCCCCC</chem>	800	1000
[L] = 0.2 M	[L] = 0.2 M	[L] = 0.2 M
<b>TODGA</b>		

\* Concentración empleada en la planta de reelaboración de CI en La Hague, Francia



Los valores de los coeficientes de distribución para An(III) y Ln(III) obtenidos con **DMDOHEMA**, son menores de 0.08 cuando se emplean concentraciones de ligando del orden de 0.1 M o cuando se emplean disolventes como terc-butilbenceno ó (1,1,2,2)-tetracloroetano.<sup>180</sup> En el caso de **TODGA**, Ansari y col.<sup>188</sup> observaron que los valores obtenidos de los coeficientes de distribución de Am(III) y de Eu(III) varían en función de la constante dieléctrica del disolvente (Tabla 14), aumentando la extracción del metal con la constante, excepto en el caso de los disolventes clorados o aromáticos ((1,2)-dicloroetano o tolueno) que son menores. Esta disminución de los valores de los coeficientes de distribución se atribuye al carácter aceptor de las moléculas de los disolventes clorados y a las interacciones del anillo aromático con el oxígeno donador de la **DGA**, produciendo una disminución en su reactividad como extractante, ya que no permiten solvatar eficientemente el complejo formado y por tanto la transferencia de la especie metal-ligando de la disolución acuosa a la orgánica no se ve favorecida.<sup>188,189,190</sup>

**Tabla 14.-** Valores de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **TODGA** en distintos disolventes<sup>188</sup>

Disolución orgánica: [**TODGA**] = 0.1 M en diferentes disolventes.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 1 M.

Disolvente	Constante dieléctrica (20 °C)	D <sub>Am</sub>	D <sub>Eu</sub>
Nitrobenceno	34.8	220	> 500
(1,2)-Dicloroetano	10.4	9.9	34
n-Octanol	10.3	> 80	> 500
Etilacetato	6.4	> 500	> 500
Cloroformo	4.8	0.12	0.097
Dietiléter	4.3	100	300
Tolueno	2.4	0.3	0.79
Benceno	2.3	0.4	0.83
Tetraclorometano	2.2	0.10	0.39
n-Dodecano	2.0	30	265
n-Hexano	1.9	33	> 500

<sup>188</sup>Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Manchanda, V. K. *N,N,N',N'- Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Promising Extractant for Actinide-Partitioning from High-Level Waste (HLW)*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2005), 23, p.463.

<sup>189</sup>Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Husain, M.; Prasad, A. K.; Parmar, V. S.; Manchanda, V. K. *Extraction of Actinides Using N,N,N',N'-Tetraoctyl Diglycolamide (TODGA): A Thermodynamic Study*. Radiochimica Acta, (2006), 94, p.307.

<sup>190</sup>Majdan, M.; Sperline, R.P. Gu, W.- G. Yu, W.- H. *Interaction of Long Chain Alcohol "Modifiers" with Lix Solvents Extraction Reagents*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (1989), 7(6), p.987.

La ventaja fundamental del compuesto **TODGA** frente al compuesto **DMDOHEMA** se basa en que se requiere una menor concentración de ligando para la extracción cuantitativa de An(III) y Ln(III), presentando mayores coeficientes de distribución en las mismas condiciones experimentales, aunque esto en principio, pudiera ser una desventaja para la etapa de re-extracción de An(III) y Ln(III). Por otro lado, el mayor inconveniente de **TODGA** es que presenta formación de tercera fase en condiciones de elevada concentración de HNO<sub>3</sub>, superiores a 4 M, aunque se ha demostrado que es posible evitarla empleando modificadores de la fase orgánica, como alcoholes de cadena larga (n-octanol), amidas como *N,N*-dihexiloctanamida (DHOA)<sup>191,192</sup> o TBP.<sup>193</sup> **TODGA** es a su vez un extractante muy eficiente de Sr(II), Zr(IV) y Pd(II) lo que, además de requerir la modificación de la fase acuosa con agentes complejantes para evitar su co-extracción junto con An(III) y Ln(III), requiere aumentar el número total de etapas del proceso de separación.

A la vista de estas desventajas de **TODGA**, es necesario estudiar nuevas familias de compuestos basados en **DGA** que permitan desarrollar sistemas extractantes alternativos para la separación de An(III) y Ln(III), que no presenten estos inconvenientes.

Según se describe en la bibliografía, los complejos formados por **TODGA** con An(III) y Ln(III), a una concentración de HNO<sub>3</sub> 1 M, son octa- y nona-coordinados, interviniendo en la formación del complejo 4 moléculas de **TODGA** y de 3 a 6 iones nitrato.<sup>194,195</sup> Por ello se supone que la pre-organización de varias moléculas de ligando sobre una plataforma orgánica mejoraría las propiedades de extracción, según se ha publicado recientemente.<sup>196,197,198</sup>

Para comprobar esta hipótesis se sintetizaron nuevos compuestos bis-diglicolamida (**bisDGA**) cuya estructura está basada en dos unidades **DGA** ancladas a una plataforma rígida (anillo aromático) o flexible (cadenas alquílicas y oxoalquílicas), comparándose los resultados obtenidos con los correspondientes a **TODGA**, que será tomado como compuesto de

<sup>191</sup> Parikh, K. J.; Pathak, P. N.; Misra, S. K.; Tripathi, S. C.; Dakshinamoorthy, A.; Manchanda, V. K. *Radiolytic Degradation Studies on N,N-Dihexyloctanamide (DOHA) Under PUREX Process Conditions*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2009), 27, p.244.

<sup>192</sup> Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Kimura, T.; *Novel Compounds, Diglycolamides (DGA) for Extraction of Various Metal Ions from Nitric Acid To N-Dodecane*. Proceedings of the International Conference on Nuclear Energy System for Future Generation and Global Sustainability, Tsukuba, Japan, GLOBAL '05, (2005).

<sup>193</sup> Modolo, G.; Asp, H.; Schreinemachers, C.; Vijgen, H. Recovery of Actinides and Lanthanides from High-Level Liquid Waste by Extraction Chromatography Using TODGA+TBP Impregnated Resins. Radiochimica Acta, (2007), 95, p.391.

<sup>194</sup> Nave, S.; Modolo, G.; Madic, C.; Testard, F. S. *Aggregation Properties of N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentanediamide (TODGA) in N-Dodecane*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2004), 22(4), p.527.

<sup>195</sup> Yaita, T.; Herlinger, A. T.; Thiyanarajan, P.; Jensen, M. P. *Influence of Extractant Aggregation on the Extraction of Trivalent F-Element Cations by a Tetraalkyldiglycolamide*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2004), 22(4), p.553.

<sup>196</sup> Murillo, M. T.; Espartero, A. G.; Almaraz, M.; Sánchez-Quesada, J.; Segura, M.; Iglesias-Sánchez, J.- C.; Prados, P.; de Mendoza, J. Bismalonamides (BISMA) as New Extractants for Am(III) and Eu(III) from aqueous high-level wastes. Radiochimica Acta, (2008), 96, p.241.

<sup>197</sup> Janczewski, D.; Reinhoudt, D.; Verboom, W.; Hill, C.; Allignol, C.; Duchemsne, M.- T. *Tripodal Diglycolamides As Highly Efficient Extractants for F-Elements*. New Journal of Chemistry, (2008), 38, p.490.

<sup>198</sup> Almaraz, M.; Murillo, M. T.; Sanchez -Quesada, J.; González Espartero, A.; De Mendoza, J.; Modolo, G.; Prados, P. *Bis-Diglycolamides (Bisdga) As New Extractants for Lanthanides [Ln(III)] and Actinides [An(III)] from Aqueous High-Level Wastes*. European Patent, (2007), Vol. EP 1923473.

referencia en todos los estudios incluidos en esta Memoria.

Para determinar la capacidad de extracción de los nuevos ligandos sintetizados se calcula el coeficiente de distribución ( $D_M$ ), que se define como la relación de las concentraciones del metal en el equilibrio de extracción en la fase orgánica y en la fase acuosa, según la Ecuación 3.

$$D_M = \frac{\sum[Metal]_{org}}{\sum[Metal]_{aq}}$$

**Ecuación 3.-** Coeficiente de Distribución

El factor de separación o factor de selectividad se expresa como la relación de los coeficientes de distribución de dos especies metálicas (A y B) para un ligando dado en unas condiciones experimentales determinadas (Ecuación 4).

$$FS_{A/B} = \frac{D_A}{D_B} = \frac{\sum[Metal(A)]_{org} / \sum[Metal(A)]_{aq}}{\sum[Metal(B)]_{org} / \sum[Metal(B)]_{aq}}$$

**Ecuación 4.-** Factor de Separación o Factor de Selectividad



### ***5.1. Propiedades básicas de extracción***



### 5.1.1. Evaluación de la capacidad de extracción de las nuevas moléculas bisDGA sintetizadas

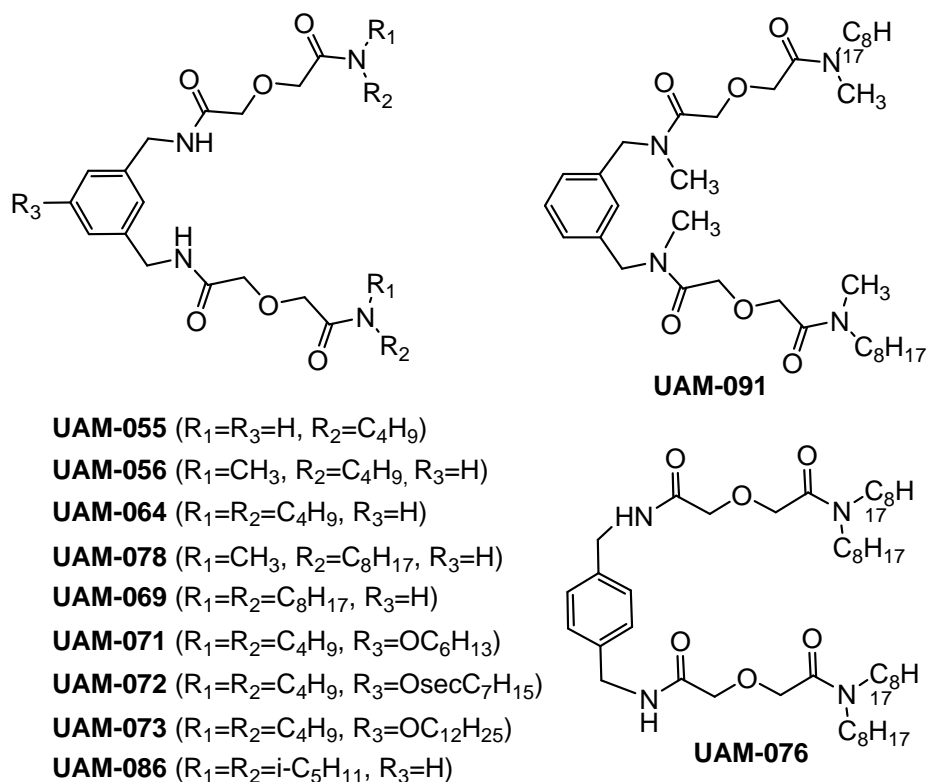
Los compuestos **bisDGA** estudiados en este apartado de la Memoria fueron sintetizados por el grupo del Prof. Javier de Mendoza (UAM). En total se sintetizaron 18 nuevos compuestos **bisDGA** en los que dos grupos **DGA** están unidos a una plataforma rígida, como es un anillo aromático (Figura 43), o a un espaciador más flexible, como son las cadenas alquílicas y oxoalquílicas (Figura 44).

Para evaluar la capacidad de extracción de los nuevos compuestos extractantes se debe, en primer lugar, elegir un disolvente orgánico, no miscible con el agua, que asegure la completa disolución de los compuestos orgánicos. Lo ideal sería que fuesen solubles en *n*-dodecano o en el disolvente industrial TPH.<sup>199</sup> Debido a que en algunos casos la solubilidad de los nuevos compuestos es limitada, es necesario utilizar disolventes de mayor polaridad como alcoholes de cadena larga (*n*-octanol) o disolventes clorados.

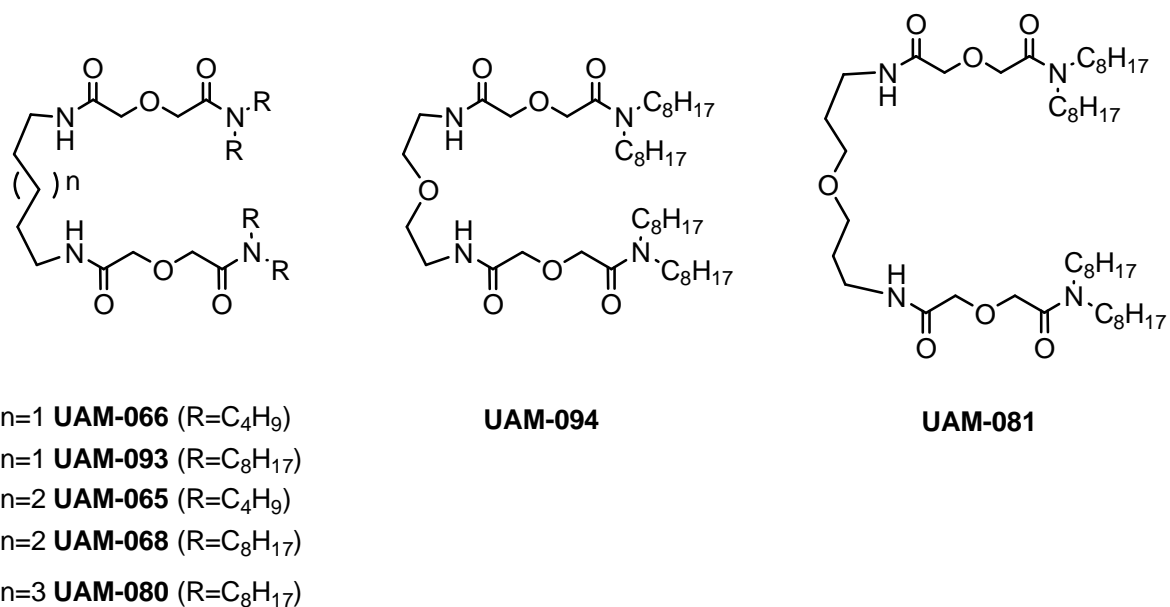
Una vez elegido el disolvente en el que los nuevos compuestos son solubles, se prepararon disoluciones de concentración 0.1 M de cada una de ellos, de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1. y se evaluó su capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III), siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3. de la parte experimental.

A excepción de los compuestos **UAM-055**, **UAM-056** y **UAM-066**, que sólo fueron solubles en (1,1,2,2)-tetracloroetano, todos los demás compuestos **bisDGA** ensayados fueron solubles en disolventes alifáticos (*n*-hexano, *n*-dodecano) y en alcoholes de cadena larga (*n*-octanol). La Tabla 15 muestra los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con los compuestos **bisDGA** ensayados en distintos disolventes, comparados con los obtenidos con los compuestos **DGA**: **TODGA**, *N,N,N',N'*-tetrabutil-diglicolamida (**TBDGA**) y *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dioctil-diglicolamida (**DMDODGA**), en las mismas condiciones experimentales.

<sup>199</sup>Modolo, G.; Asp, H.; Schreinemachers, C.; Vijgen, H. Development of a **TODGA** based process for partitioning of actinides from PUREX raffinate part I: Batch extraction optimization studies and stability test. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2007), 25, p.703.



**Figura 43.-** Nuevos compuestos **bisDGA**, sintetizados en la UAM, con espaciador rígido



**Figura 44.-** Nuevos compuestos **bisDGA**, sintetizados en la UAM, con espaciador flexible



Tiempo de contacto: 15 min.

103

<b>UAM-069</b> n-octanol	21	122	5.8
<b>UAM-071</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	104	330	3.2
<b>UAM-072</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	88	335	3.8
<b>UAM-073</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	41	276	6.7
<b>UAM-076</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	67	280	4.2
<b>UAM-078</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	83	310	3.7
<b>UAM-080</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	31	212	6.8
<b>UAM-081</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	30	161	5.8
<b>UAM-086</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	82	251	3.0
<b>UAM-091</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	560	840	1.5
<b>UAM-093</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	8.7	43	5.0
<b>UAM-094</b> (50:50) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	13	63	4.9

Con las **bisDGA** estudiadas (Tabla 15) se obtienen valores de los coeficientes de distribución entre 30 y 100 para Am(III) y del orden de 200 para Eu(III) cuando se emplea la mezcla (50:50)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol, excepto en el caso de los compuestos **UAM-093** y **UAM-094** en el que los valores de los coeficientes de distribución son ligeramente inferiores y en el de **UAM-091** que son muy superiores. Para los compuestos **UAM-064**, **UAM-065** y **UAM-066**, los valores de los coeficientes de distribución son elevados cuando se emplean disolventes con alto contenido en n-octanol, de elevada constante dieléctrica, y bajos cuando se emplea (1,1,2,2)-tetracloroetano, debido a que, como se ha explicado anteriormente,<sup>188,189,190</sup> el carácter aceptor de las moléculas de disolventes clorados interacciona con el oxígeno donador de las **DGA** disminuyendo su reactividad como extractante.

En general, los valores de los coeficientes de distribución obtenidos con las **bisDGA** son casi siempre inferiores a los obtenidos con las **DGA**, pero en todos los casos son suficientemente altos para asegurar la extracción cuantitativa de An(III) y Ln(III) presentes en los RLAA. Es interesante destacar que, la mayoría de los compuestos **bisDGA** estudiados con espaciador flexible entre los grupos **DGA** (Figura 44) presentan mayor factor de selectividad hacia el Eu(III) que las demás **DGA** o **bisDGA**, obteniéndose valores del factor de selectividad entre 5 y 6 en casi todos los casos.

A la vista de los resultados obtenidos y teniendo en cuenta su mejor solubilidad en los disolventes no polares, debido a la lipofilidad proporcionada por las cadenas octilo, se

eligieron de entre todos los compuestos **bisDGA** ensayados, para continuar los estudios de extracción, una molécula con espaciador rígido en la que los grupos **DGA** están en posición *meta* (**UAM-069**), una molécula de características similares pero con los grupos en posición *para* (**UAM-076**) y otra molécula con una cadena oxoalquílica como espaciador flexible (**UAM-081**).

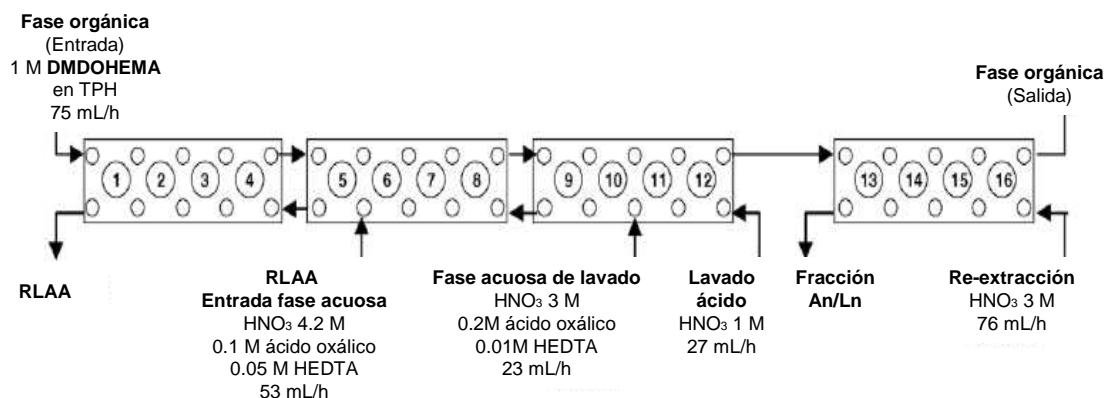
Con estos compuestos se realizaron ensayos de solubilidad en el disolvente industrial TPH y en contacto con ácido nítrico. Los resultados encontrados fueron similares para los tres compuestos e indicaron que aparece formación de tercera fase cuando la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa es superior a 3 M. En el caso del compuesto de referencia **TODGA**, aparece formación de tercera fase cuando la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa es superior a 4 M. Tanto en el caso de **TODGA**, como en el de los compuestos **bisDGA**, la adición de un 5%<sub>vol</sub> de n-octanol, como modificador de la fase orgánica, es suficiente para suprimir la formación de tercera fase hasta concentraciones de HNO<sub>3</sub> 7 M.

### 5.1.2. Cinética de extracción

Una vez seleccionados los compuestos **bisDGA**: **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, que son los que presentan características de extracción más prometedoras, es necesario estudiar los aspectos termodinámicos y cinéticos del proceso de extracción. Para que estos compuestos sean interesantes candidatos para el desarrollo de un proceso industrial, sus cinéticas de extracción de An(III) y Ln(III) deben ser lo más rápidas posibles, ya que en un proceso industrial de extracción en contracorriente, utilizando contactores centrífugos o mezcladores-sedimentadores, el tiempo de contacto entre las fases orgánica y acuosa es de segundos o minutos, respectivamente.

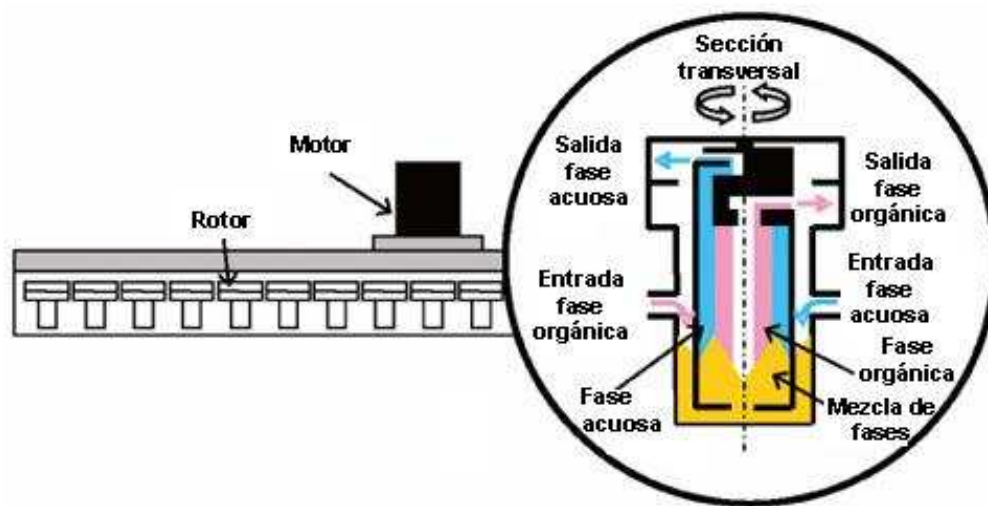
Como ejemplo de un proceso industrial de separación de An(III) y Ln(III) se muestra en la Figura 34 el diagrama de flujo de un proceso DIAMEX<sup>200</sup> basado en el compuesto **DMDOHEMA**, en el que se necesitan 16 etapas para completar el proceso de separación en continuo, de las cuales, cinco etapas corresponden al proceso de extracción, siete etapas al proceso de lavado de la fase orgánica para eliminar la contaminación debida a la co-extracción de algunos PF y cuatro etapas a la re-extracción de los An(III) y Ln(III) para recuperarlos en una fase acuosa, para posteriormente separarlos entre ellos y regenerar la fase orgánica con vistas a un nuevo ciclo de extracción.

<sup>200</sup> Madic, C.; Blanc, P.; Condamines, N.; Baron, P.; Berthon, L.; Nicol, C.; Pozo, C.; Lecomte, M.; Philippe, M.; Masson, M.; Hequet, C.; Hudson, M. J. *Actinide Partitioning from High-Level Liquid Waste Using DIAMEX Process*. Proceedings of the 4th International Conference on Nuclear Fuel Reprocessing and Waste Management, RECOD'94, (1994), III, p.24.



**Figura 45.-** Diagrama de flujo diseñado para un ensayo del proceso DIAMEX<sup>201,202</sup>

Las etapas de este proceso de separación se realizan en contactores centrífugos, como el que se muestra en la Figura 46, en cuyo interior se mezclan las fases orgánica y acuosa por un rotor interno y se separan por sus diferencias de densidad, ayudadas por la fuerza centrífuga del rotor. Estos contactores permiten altos rendimientos de extracción y baja degradación del disolvente debido a que el tiempo de contacto entre las fases es del orden de segundos. En el caso de los agitadores-sedimentadores, empleados también industrialmente, el tiempo de contacto entre las fases es superior, del orden de minutos. Éste es el motivo por el que los nuevos compuestos deben presentar cinéticas de extracción lo más rápidas posibles, tanto para la extracción como para la re-extracción de los elementos de interés.



**Figura 46.-** Esquema del interior y el funcionamiento de un contactor centrífugo<sup>201,202</sup>

<sup>201</sup> Modolo, G.; Vijgen, H.; Serrano-Purroy, D.; Christiansen, B.; Malmbeck, R.; Sorel, C.; Baron, P. *DIAMEX Counter-Current Extraction Process for Recovery of Trivalent Actinides from Simulated High Active Concentrate*. Separation Science and Technology, (2007), 42, p.439.

<sup>202</sup> Nakahara, M.; Yuichi, S.; Shigehiko, M.; Tsutomu, K.; Tomozo, K.; Shinichi, A. U. Pu and Np Co-Recovery in the Simplified Solvent Extraction Process; *the Extraction Behavior of Np at the Condition of High HNO<sub>3</sub> Concentration Feed Solution and Scrubbing Solution* (in Japanese), (2006), p.43. <http://jolissrch-inter.tokai-sc.jaea.go.jp/pdfdata/JAEA-Research-2006-030.pdf>

En la bibliografía se recogen estudios realizados con **TODGA** disuelta en n-dodecano y TPH<sup>203,204,205</sup> que indican que el equilibrio de extracción de An(III) y Ln(III) se alcanza rápidamente, a tiempos de contacto inferiores a 5 minutos.

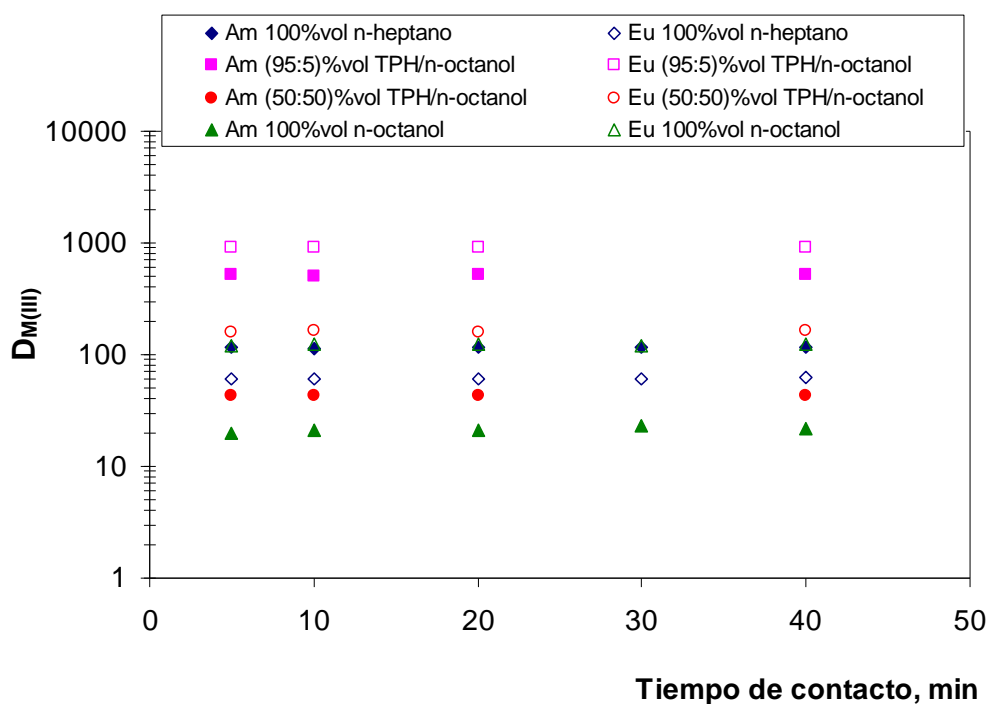
Para realizar el estudio de la cinética de extracción de An(III) y Ln(III) con los compuestos **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** se prepararon las disoluciones orgánicas y acuosas según los procedimientos descritos en los apartados 3.3.1. y 3.3.2.2., respectivamente, utilizando como disolventes 100%vol n-heptano, 100%vol n-octanol, (50:50)%vol TPH/n-octanol y (95:5)%vol TPH/n-octanol para **UAM-069**; (50:50)%vol TPH/n-octanol y (95:5)%vol TPH/n-octanol para **UAM-076** y (50:50)%vol TPH/n-octanol para **UAM-081**. Se consideraron tiempos de contacto de minutos (entre 5 y 40 min) y de segundos (entre 10 y 300 segundos), llevándose a cabo la extracción de Am(III) y Eu(III) siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1. de la parte experimental.

En la Figura 47 (**UAM-069**), Figura 48 (**UAM-076**) y Figura 49 (**UAM-081**), se muestra la evolución de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) a tiempos de contacto superiores a cinco minutos y se observa que para los tres compuestos el equilibrio de extracción se alcanza en los primeros cinco minutos de contacto, en todas las condiciones experimentales ensayadas.

<sup>203</sup>Hoshi, H.; Wei, Y.; Kumagai, M.; Asakura, T.; Morita, Y. *Group Separation of Trivalent Minor Actinides and Lanthanides by TODGA Extraction Chromatography for Radioactive Waste Management*. J. Alloy. Compd, (2004) 374, p.451.

<sup>204</sup>Tachimori, Y. Sasaki, S. Suzuki, *Modification of TODGA N-Dodecane Solvent With a Monoamide for High Loading of Lanthanides (III) and Actinides (III)*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2002), 20(6), p.687.

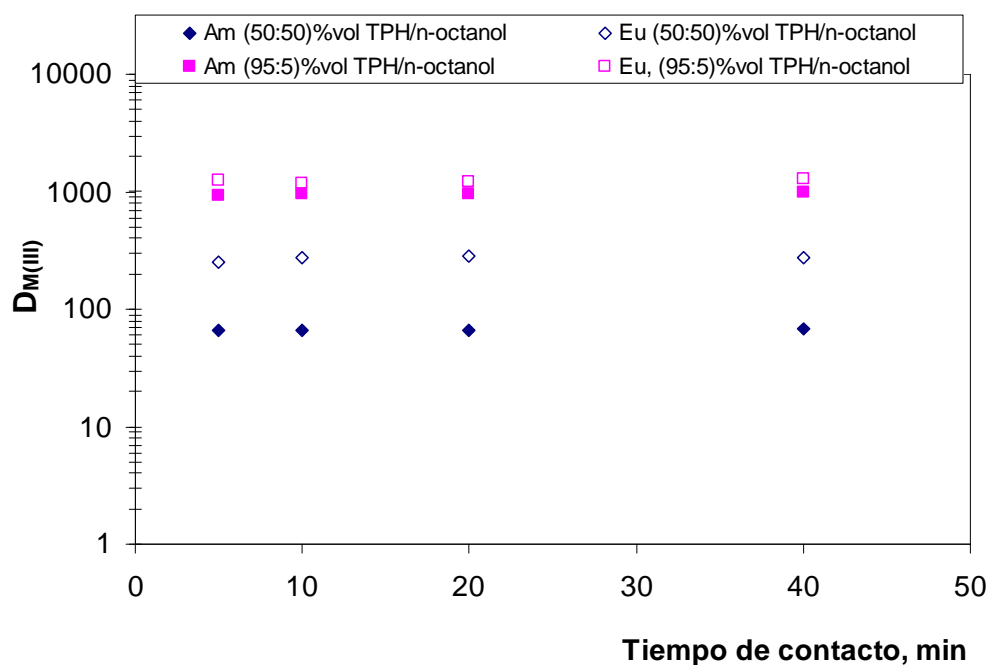
<sup>205</sup>Sugo, Y. Sasaki, Y. Tachimori, S. *Studies on Hydrolysis and Radiolysis of N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentane-1,5-Diamide*. Radiochimica Acta, (2002), 90, p.161.



Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-069** en 100%vol n-heptano, 100%vol n-octanol, (50:50)%vol TPH/n-octanol y (95:5)%vol TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: HNO<sub>3</sub> 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

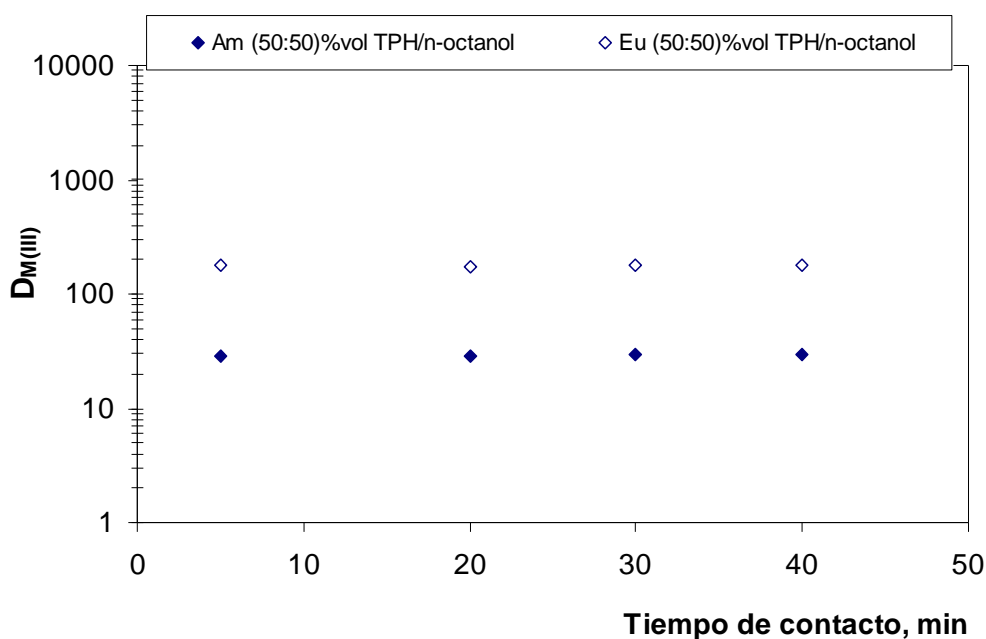
**Figura 47.-** Cinética de extracción con **UAM-069** a tiempos superiores a cinco minutos



Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-076** en (50:50)%vol TPH/n-octanol y (95:5)%vol TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: HNO<sub>3</sub> 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 48.-** Cinética de extracción con **UAM-076** a tiempos superiores a cinco minutos

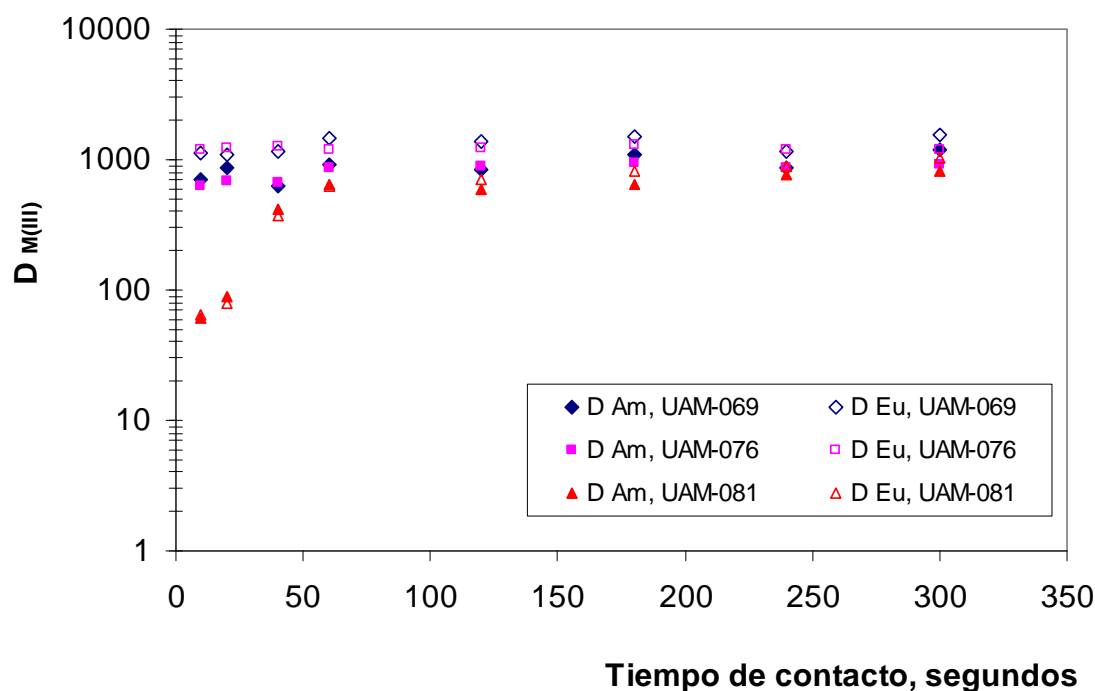


Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-081** en (50:50)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: HNO<sub>3</sub> 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 49.-** Cinética de extracción con **UAM-081** a tiempos superiores a cinco minutos

A la vista de estos resultados se decidió estudiar las cinéticas de extracción de estos compuestos a tiempos inferiores a 5 minutos en la mezcla (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 50 y se observa que en el caso de los compuestos **UAM-069** y **UAM-076** el equilibrio se alcanza en los primeros cinco segundos de contacto, mientras que el compuesto **UAM-081** muestra una cinética algo más lenta, alcanzándose el equilibrio de extracción en el primer minuto de contacto.



Disolución orgánica: [L] = 0.1 M en la mezcla (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: HNO<sub>3</sub> 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 50.-** Cinética de extracción de **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol a tiempos inferiores a cinco minutos

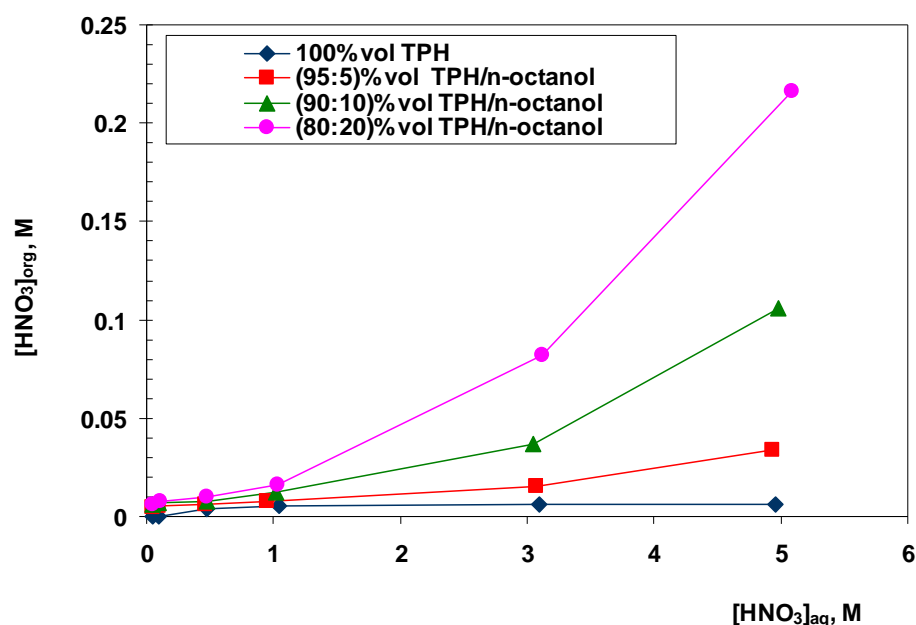
### 5.1.3. Influencia de la acidez de la fase acuosa

Otro de los parámetros a considerar en el estudio de propiedades básicas de extracción con vistas al desarrollo de un proceso industrial es el estudio de la influencia de la acidez de la fase acuosa. En este caso se emplea ácido nítrico, que es el medio resultante del proceso PUREX y en el que por tanto está la disolución de RLAA de la que hay que extraer los An(III) y Ln(III) (Figura 24). Es necesario conocer cómo evoluciona el coeficiente de distribución de Am(III) y Eu(III) en función de la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa, bien para conocer el intervalo de concentraciones de ácido nítrico en el que las condiciones de extracción son óptimas, bien para determinar si la re-extracción de An(III) y Ln(III) está termodinámicamente favorecida en condiciones experimentales sencillas, es decir, sin necesidad de adicionar a la fase acuosa de re-extracción agentes complejantes que compitan con los ligandos **bisDGA** y cuya presencia complicaría la etapa posterior de extracción selectiva de An(III) mediante el proceso SANEX.<sup>206</sup> Por otro lado, también es necesario determinar la cantidad de ácido extraído en la disolución orgánica.

<sup>206</sup>Magnusson, D.; Christiansen, B.; Foremanm, M.; Geist, A.; Glatz, J. P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano-Purroy, D.; Sorel, C. *Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors Using the CyMe<sub>4</sub>-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2009), 27, p.97.



Como los alcoholes de cadena larga extraen ácido nítrico,<sup>207,208,209</sup> y es sabido que la presencia de ácido en la fase orgánica puede interferir en las etapas de re-extracción, se decidió determinar la cantidad de ácido que se extrae en la fase orgánica en función de la polaridad del disolvente a distintas concentraciones de ácido de la fase acuosa. Para ello se llevaron a cabo extracciones de disoluciones acuosas de diferentes concentraciones de  $\text{HNO}_3$ , entre 0.05 M y 4.0 M, con el mismo volumen de disolvente sin la presencia de ligando. Se consideraron para este estudio los disolventes y mezclas de disolventes: 100%vol TPH, (95:5)%vol TPH/n-octanol, (90:10)%vol TPH/n-octanol y (80:20)%vol TPH/n-octanol. En la Figura 51 se representa la variación de la concentración de ácido nítrico en el equilibrio de extracción para las disoluciones orgánica y acuosa, y se observa que la extracción de ácido nítrico en la disolución orgánica aumenta en función de la cantidad de n-octanol presente en el disolvente. Este aumento es mayor cuando se incrementa la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa, debido al aumento de la polaridad de la fase orgánica y a la miscibilidad de la fase acuosa con el n-octanol. Estos resultados están de acuerdo con los datos encontrados en la bibliografía.<sup>210</sup>



**Figura 51.-** Concentración de ácido nítrico en el equilibrio de extracción, sin presencia de ligando, empleando mezclas TPH/n-octanol

La presencia de un 5%vol de n-octanol como modificador del disolvente y el carácter básico de las **DGA**, favorecen la extracción de ácido a la fase orgánica, dando lugar a una ligera disminución de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa, lo que podría

<sup>207</sup>Geist, A.; Modolo, G. *TODGA Process Development: An Improved Solvent Formulation*. Proceedings of the International Conference on Nuclear Fuel Cycle: Sustainable Options & Industrial Perspectives, Paris, GLOBAL '09, (2009), p.1022.

<sup>208</sup>Diamond, R.M.; Tuck, D.G. *Extraction of Inorganic Compounds Into Organic Solvents*. Progr. Inorganic Chemistry, (1960), 2, p.109.

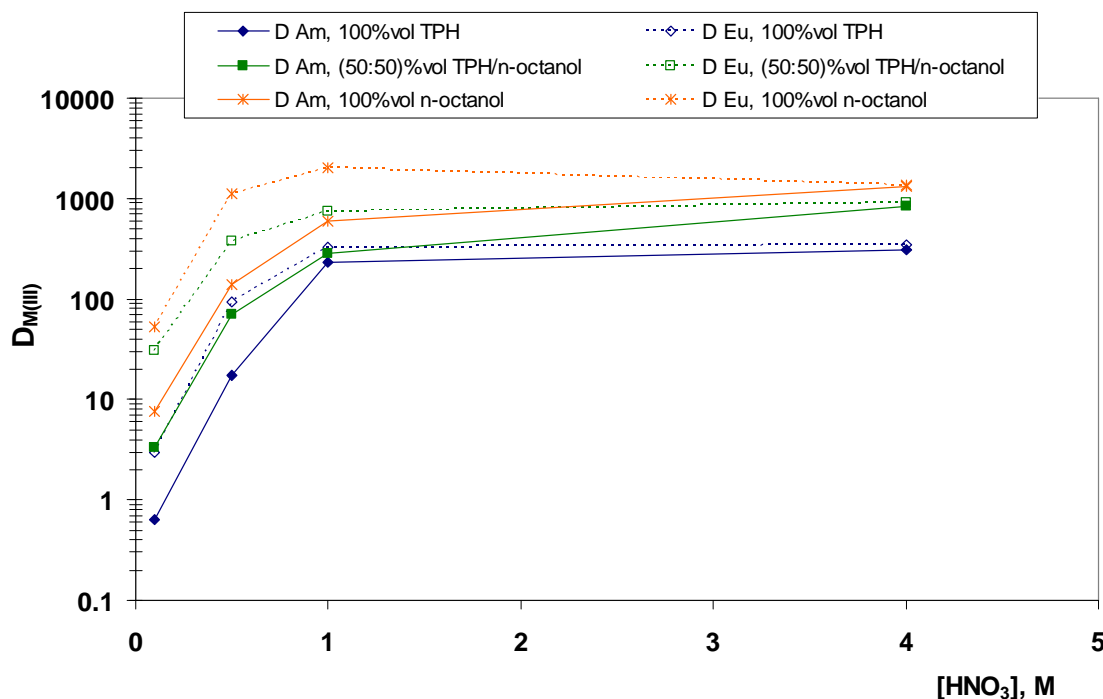
<sup>209</sup>Högfeldt, E.; Bolander, B. *The Extraction of Water and Nitric Acid by Mixtures of Trilaurylamine and Octanol in Aliphatic Hydrocarbons*. Acta Chem. Scand, (1964), 18(2), p.548.

<sup>210</sup>Geist, A.; *Extraction of Nitric Acid Into Alcohol: Kerosene Mixture*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2010), 28, p.596.

producir variaciones en los valores de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III). Por este motivo es necesario, previo a la etapa de extracción, realizar una etapa de pre-equilibrado ácido de las disoluciones orgánicas, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1. de la parte experimental.

Para llevar a cabo el estudio de la influencia de la acidez de la fase acuosa se prepararon disoluciones orgánicas 0.1 M de cada uno de los compuestos orgánicos en 100%vol TPH, (50:50)%vol TPH/n-octanol y 100%vol n-octanol para **TODGA**; 100%vol TPH, (95:5)%vol TPH/n-octanol, (90:10)%vol TPH/n-octanol, (75:25)%vol TPH/n-octanol, (50:50)%vol TPH/n-octanol y 100%vol n-octanol para **UAM-069**; (95:5)%vol TPH/n-octanol para **UAM-076** y (95:5)%vol TPH/n-octanol y (50:50)%vol TPH/n-octanol para **UAM-081**, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1. La extracción de Am(III) y Eu(III) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3. con disoluciones acuosas de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  en diferentes concentraciones de  $\text{HNO}_3$ , comprendidas entre 0.06 M y 6.7 M. La concentración de ácido nítrico en el equilibrio de extracción se determinó en ambas disoluciones mediante valoración potenciométrica, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.11. de la parte experimental.

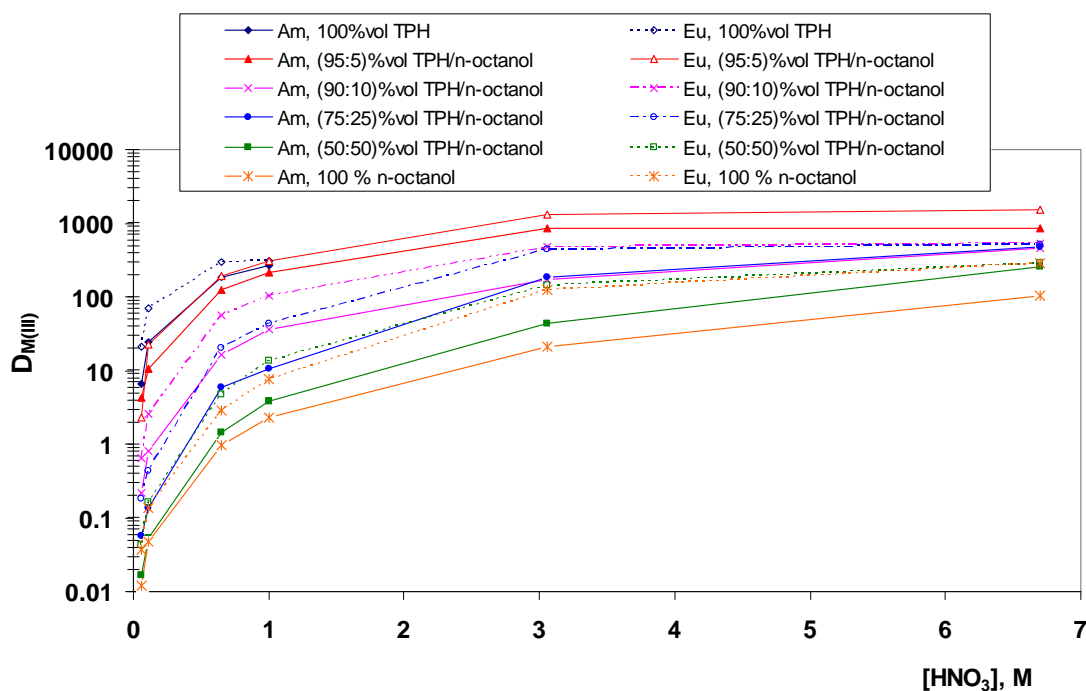
En la Figura 52, Figura 53 y Figura 54 se muestran los resultados obtenidos en este estudio para **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, respectivamente.



Disolución orgánica: 0.2 M de **TODGA** en 100%vol TPH, (50:50)%vol TPH/n-octanol y 100%vol n-octanol.

Disolución acuosa:  $\text{HNO}_3$  (0.1 M, 0.5 M, 1.0 M y 4.0 M) trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

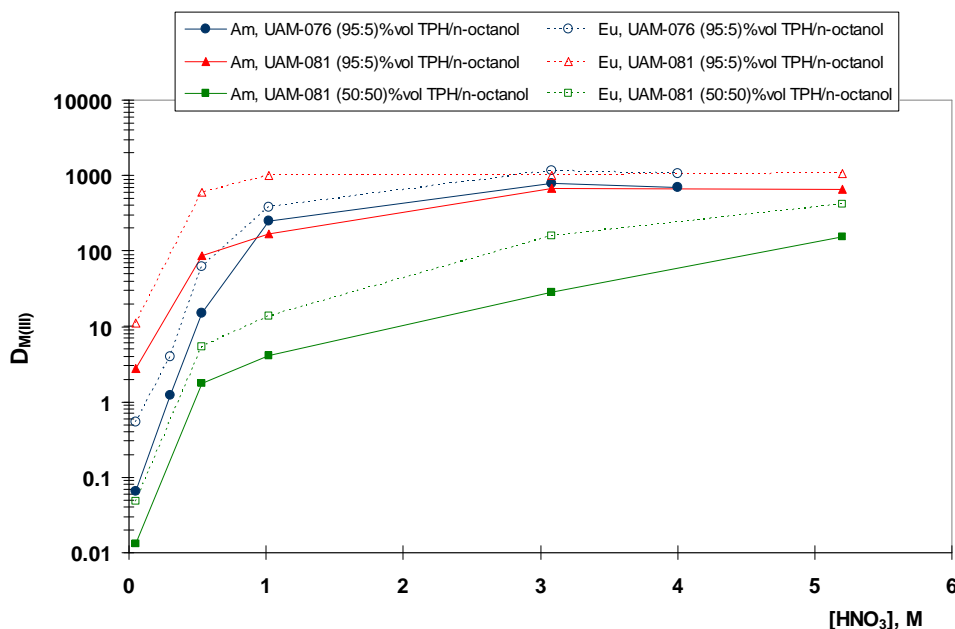
**Figura 52.-** Variación del coeficiente de distribución de Am(III) y Eu(III) con **TODGA** en función de la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa



Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-069** en 100%vol TPH, (95:5)%vol TPH/n-octanol, (90:10)%vol TPH/n-octanol, (75:25)%vol TPH/n-octanol, (50:50)%vol TPH/n-octanol y 100%vol n-octanol.

Disolución acuosa: HNO<sub>3</sub> (0.06 M, 0.11 M, 0.20 M, 0.65 M, 1.0 M, 3.1 M, 4.0 M, 5.1 M y 6.7 M) trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 53.-** Variación del coeficiente de distribución de Am(III) y Eu(III) con **UAM-069** en función de la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa



Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-076** en (95:5)%vol TPH/n-octanol y 0.1 M de **UAM-081** en (95:5)%vol TPH/n-octanol y (50:50)%vol TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: HNO<sub>3</sub> (0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 1.0 M, 3.0 M, 4.0 M y 5.0 M) trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

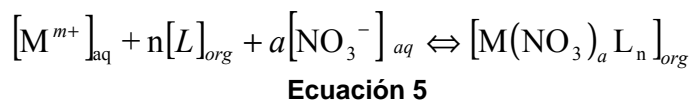
**Figura 54.-** Variación del coeficiente de distribución de Am(III) y Eu(III) con **UAM-076** y **UAM-081** en función de la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa

Los resultados obtenidos muestran un comportamiento similar de los cuatro compuestos estudiados. En todos los casos los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) aumentan con la concentración de ácido nítrico, manteniéndose constantes a concentraciones de ácido nítrico superiores a 3 M, que es la concentración típica de ácido nítrico del RLAA (3 M y 4 M). Estos resultados indican que el medio ácido y el anión nitrato juegan un papel importante en la formación del complejo de extracción, al igual que sucede en el caso de los compuestos **MA**<sup>211</sup> y **DGA**.<sup>188,204,212</sup>

Por otra parte, se pone de manifiesto que en el caso de las **bisDGA**, los coeficientes de distribución aumentan según disminuye la polaridad del disolvente, obteniéndose con la mezcla (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol los valores más altos de los coeficientes de distribución, sin embargo cuando se utiliza **TODGA** se observa el efecto contrario, como se pone de manifiesto en los datos recogidos en la Tabla 14, de acuerdo a lo encontrado en la bibliografía.<sup>184,188,213,214</sup>

#### 5.1.4. Determinación de la estequiometría del complejo predominante

El mecanismo de extracción de una especie catiónica  $M^{m+}$  por un ligando neutro, L, necesita la intervención de un contraión para conservar la neutralidad de la carga del complejo y favorecer su transferencia a la fase orgánica.<sup>215</sup> En el sistema de extracción formado por las **DGA** el contraión es el anión  $NO_3^-$ , lo que se explica por la fuerte dependencia del coeficiente de distribución con la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa. El mecanismo de extracción puede ser descrito mediante la Ecuación 5:



Donde  $M^{m+}$  es un catión de An(III) o Ln(III) y el ligando L, es uno de los compuestos **bisDGA** en estudio. La constante de formación del complejo en el equilibrio de reacción se describe mediante la Ecuación 6:

$$K_{ext} = \frac{[M(NO_3)_a L_n]}{[M^{m+}][L]^n[NO_3^-]^a}$$

**Ecuación 6**

<sup>211</sup> Mowafy, E.A.; Aly, H. F. Extraction Behaviours of Nd(III), Eu(III), La(III), Am(III) and U(VI) with Some Substituted Malonamides from Nitrate Medium. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2002), 20(2), p.177.

<sup>212</sup> Tian, G.; Wang, J; Shen, Y.; Rao, L. *Extraction of Strontium from HLLW Using N,N,N',N'-Tetraisobutyl 3-Oxa-Glutaramide*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2005), 23, p.519,

<sup>213</sup> Zhu, Z.-X.; Sasaki, Y.; Suzuki, H.; Suzuki, S.; Kimura, T. Cumulative Study on Solvent Extraction of Elements by N,N,N',N'-Tetraoctyl-3-Oxapentanediamide (**TODGA**) from Nitric Acid Into n-dodecane. *Analytical Chimica Acta*, (2004), 527, p.163.

<sup>214</sup> Sasaki, Y.; Zhu, Y.; Sugo, Y.; Kimura, T. *Extraction of Various Metal Ions from Nitric Acid to n-dodecane by Diglycolamide (DGA) Compounds*. *Journal of Nuclear Science and Technology*, (2007), 44(3), p.405.

<sup>215</sup> Madic, C. *Overview of the Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Processes Studied Worldwide for the Partitioning of High Active Nuclear Wastes*. *Proceedings of OCDE-NEA 6th Exchange Meeting on P&T*, Madrid, Spain, (2000) p.53.

Si en la Ecuación 6 los términos de concentración  $[M(NO_3)_a L_n]$ ,  $[M^{m+}]$ ,  $[NO_3^-]$  y  $[L]$  se dan en molaridad y teniendo en cuenta que el coeficiente de distribución se define como la expresión:

$$D_M = \frac{[M(NO_3)_a L_n]}{[M^{m+}]}$$

**Ecuación 7**

Sustituyendo la Ecuación 7 en la Ecuación 6 y tomando la forma logarítmica, se obtiene la Ecuación 8:

$$\log D_M = \log K_{ext} + n \log[L] + a \log[NO_3^-]$$

**Ecuación 8**

Si se mantiene constante la concentración de  $HNO_3$  se puede asumir que  $[\log K_{ext} + a \cdot \log(NO_3^-)]$  es constante, quedando la Ecuación 8 simplificada como la Ecuación 9:

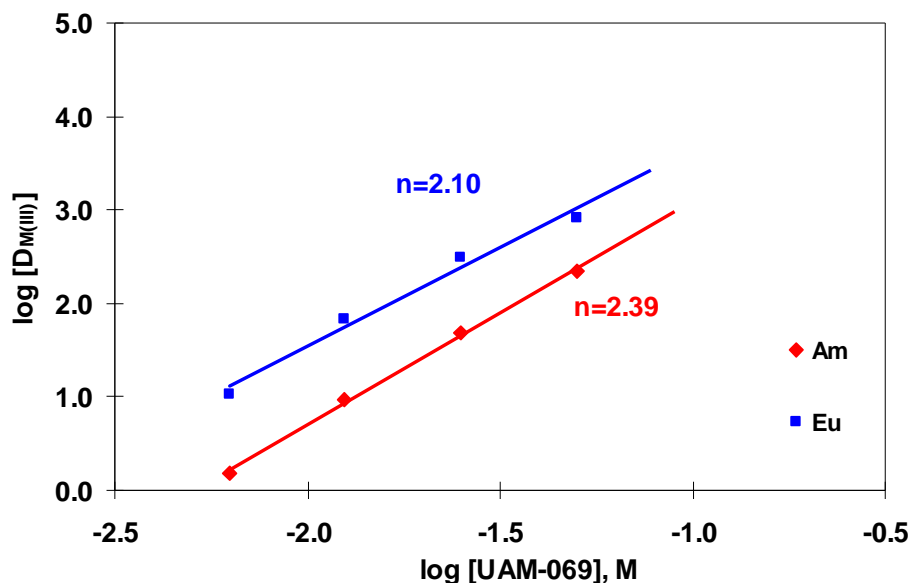
$$\log D_M = \log K' + n \log[L]$$

**Ecuación 9**

Así, representando para una concentración de  $HNO_3$  constante la variación del coeficiente de distribución de una especie metálica en función de la concentración de ligando, se puede deducir por la pendiente de la recta obtenida, “n”, que es el número de moléculas de ligando que intervienen en la formación del complejo predominante.

Para la determinación de la estequiometría del complejo predominante con los nuevos compuestos **bisDGA** se prepararon disoluciones orgánicas de **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** de concentraciones comprendidas entre 0.006 M y 0.20 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol y disoluciones acuosas preparadas según los procedimientos descritos en los apartados 3.3.1. y 3.3.2.2., respectivamente. La extracción de Am(III) y Eu(III) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3. de la parte experimental.

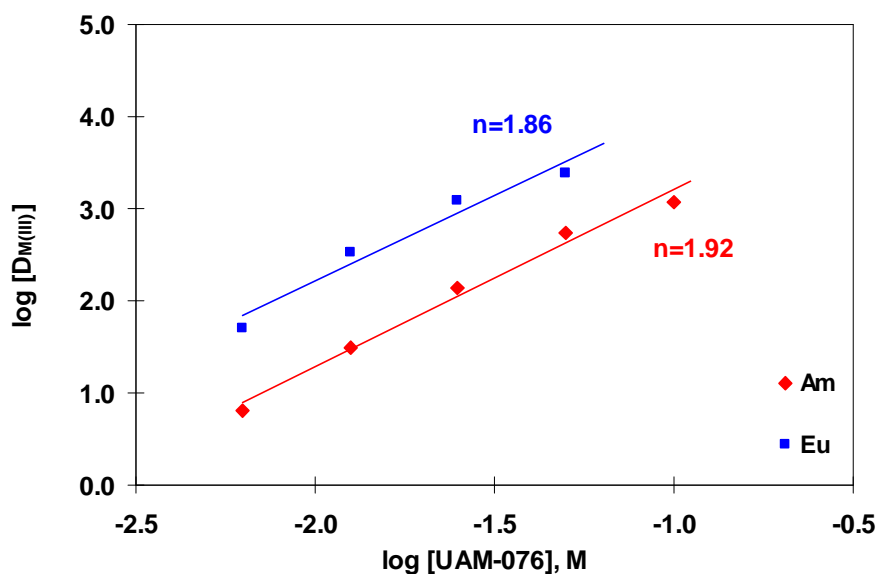
En la Figura 55, Figura 56 y Figura 57, se muestran las rectas obtenidas en la representación del logaritmo de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) en función del logaritmo de la concentración de ligando, con coeficientes de regresión comprendidos entre 0.967 y 0.998 (Tabla 16).



Disolución orgánica: [UAM-069] = 0.006 M, 0.01 M, 0.02 M y 0.05 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

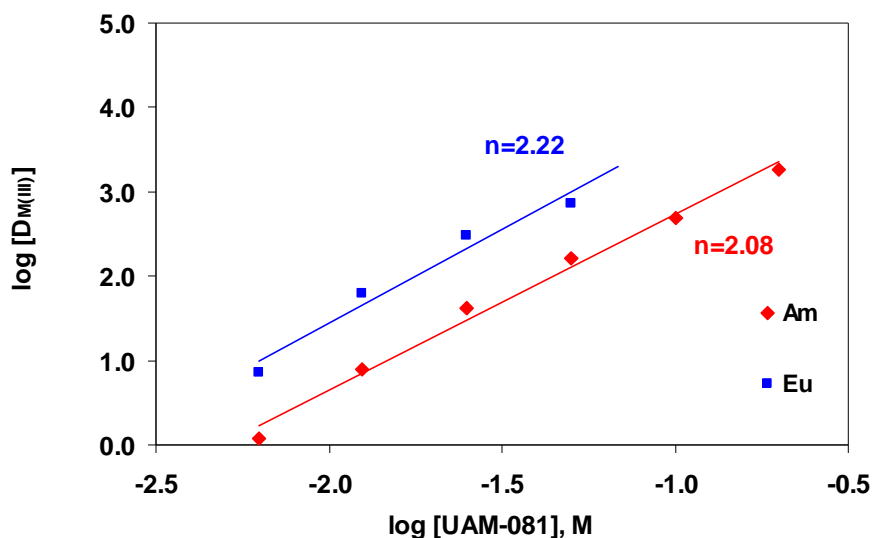
**Figura 55.-** Influencia de la concentración de **UAM-069** en la extracción de Am(III) y Eu(III)



Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.006 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.05 M y 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

**Figura 56.-** Influencia de la concentración de **UAM-076** en la extracción de Am(III) y Eu(III)



Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.006 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.2 M en (95:5)%vol TPH/n-octanol.

Disolución acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

**Figura 57.-** Influencia de la concentración de **UAM-081** en la extracción de Am(III) y Eu(III)

**Tabla 16.-** Número promedio de moléculas de ligando “n” por ion metálico

Disolución orgánica: [Ligando] = 0.006 M, 0.01 M, 0.02 M, 0.05 M, 0.1 M y 0.2 M en (95:5)%vol TPH/n-octanol.

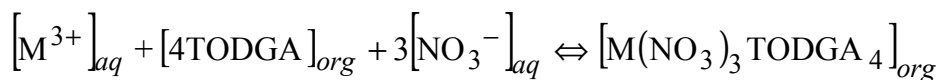
Disolución acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

	Am(III)	Eu(III)
<b>UAM-069</b>	<b>n= 2.39</b> $y = 2.39x + 5.45$ ( $r^2 = 0.998$ )	<b>n= 2.10</b> $y = 2.10x + 5.74$ ( $r^2 = 0.982$ )
<b>UAM-076</b>	<b>n= 1.92</b> $y = 1.92x + 5.13$ ( $r^2 = 0.986$ )	<b>n= 1.86</b> $y = 1.86x + 5.94$ ( $r^2 = 0.959$ )
<b>UAM-081</b>	<b>n= 2.08</b> $y = 2.08x + 4.82$ ( $r^2 = 0.991$ )	<b>n= 2.22</b> $y = 2.22x + 5.89$ ( $r^2 = 0.967$ )

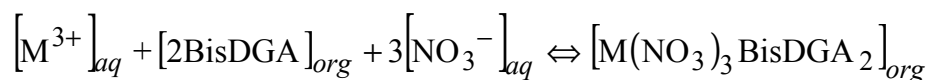
Las pendientes de las rectas obtenidas indican que hay dos moléculas de cada una de las **bisDGA**: **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, involucradas en la formación del complejo predominante. Aunque hasta la fecha no se han podido realizar estudios cristalográficos de los complejos formados por las **bisDGA** y Am(III) y Eu(III), se puede concluir que teniendo en cuenta que en cada molécula de **bisDGA** hay dos grupos **DGA** y considerando que ambos participan en la formación del complejo predominante, la estequiometría calculada coincide

con la obtenida para **TODGA** en las mismas condiciones experimentales ( $n = 3.74$  para  $\text{Am(III)}$  y  $n = 4.10$  para  $\text{Eu(III)}$  en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol).<sup>188,216</sup>

La reacción de formación del complejo predominante  $\text{M(III)-TODGA}$  y  $\text{M(III)-bisDGA}$  en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol, a una concentración de  $\text{HNO}_3$  3 M, puede expresarse como la Ecuación 10 y la Ecuación 11, respectivamente.



**Ecuación 10.-** Reacción de formación del complejo predominante  $\text{M(III)-TODGA}$



**Ecuación 11.-** Reacción de formación del complejo predominante  $\text{M(III)-bisDGA}$

### 5.1.5. Cinética de re-extracción

El proceso de re-extracción consiste en recuperar los  $\text{An(III)}$  y  $\text{Ln(III)}$  extraídos en la etapa de extracción para, por un lado regenerar la disolución orgánica con vistas a una siguiente etapa de extracción y por otro lado para adecuar los  $\text{An(III)}$  y  $\text{Ln(III)}$  en una disolución acuosa de ácido nítrico diluido que facilite el siguiente proceso de separación de  $\text{An(III)}$  y  $\text{Ln(III)}$  entre sí, minimizando los problemas de degradación hidrolítica de los compuestos extractantes en el proceso SANEX.

Como se ha indicado anteriormente, el tiempo de contacto entre las fases orgánica y acuosa en los procesos industriales de separación es muy pequeño, por lo que las cinéticas, tanto de extracción como de re-extracción deben ser lo más rápidas posibles.

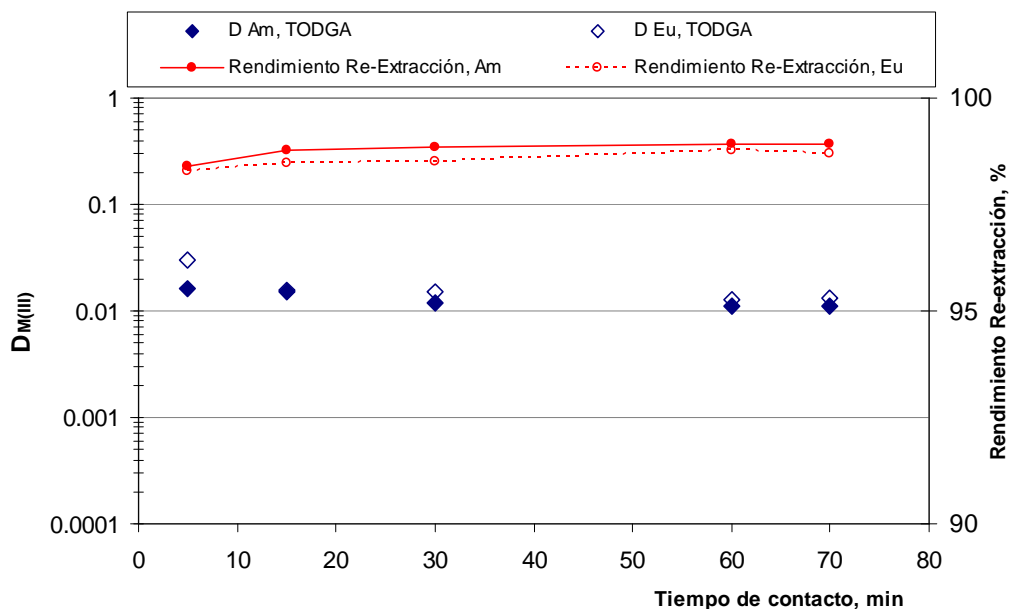
Para que el proceso de re-extracción esté termodinámicamente favorecido, los ligandos elegidos deben tener una afinidad baja hacia los  $\text{An(III)}$  y  $\text{Ln(III)}$  en concentraciones de ácido nítrico diluidas. En las figuras del apartado 5.1.3. (de la Figura 52 a la Figura 54) se observa que, cuando la concentración de  $\text{HNO}_3$  es menor de 0.1 M, los valores de los coeficientes de distribución de  $\text{Am(III)}$  y  $\text{Eu(III)}$  son varios órdenes de magnitud inferiores a los obtenidos a concentración de  $\text{HNO}_3$  igual o superior a 3 M.

Para realizar el estudio de la cinética de re-extracción de  $\text{An(III)}$  y  $\text{Ln(III)}$ , se emplean disoluciones orgánicas de los compuestos **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol cargadas previamente con  $\text{Am(III)}$  y  $\text{Eu(III)}$  según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3., y se ponen en contacto con disoluciones acuosas de  $\text{HNO}_3$  0.01 M durante diferentes tiempos de contacto comprendidos entre 5 y 70 min.

<sup>216</sup> Sasaki, Y.; Rapold, P.; Arisaka, M.; Hirata, M.; Kimura, T. *An Additional Insight Into the Correlation Between the Distribution Ratios And the Aqueous Acidity of the TODGA System*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2007), 25, p.187.



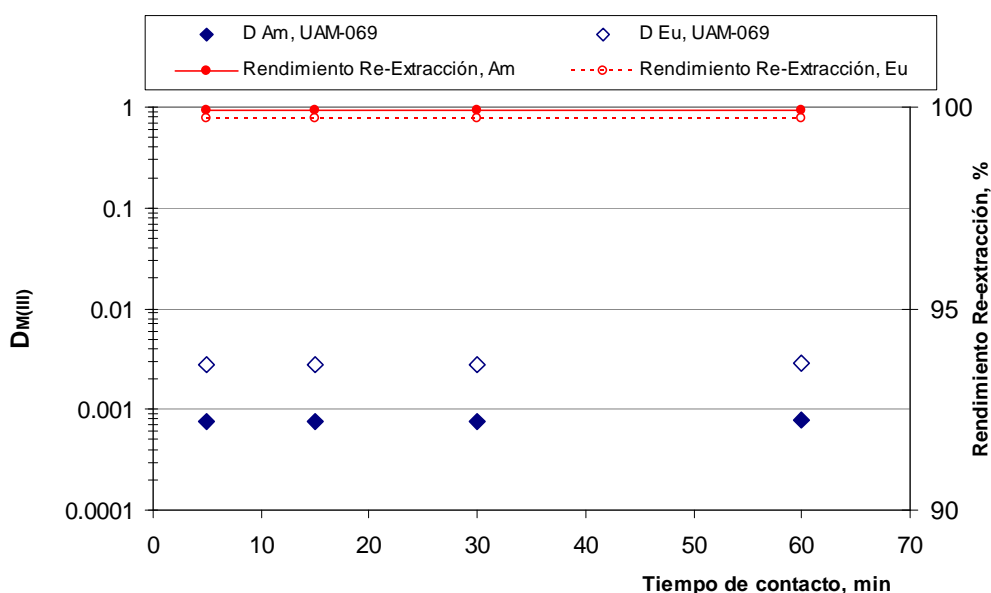
De la Figura 58 a la Figura 61 se muestra la variación de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) para **TODGA** y cada una de las **bisDGA**, así como el rendimiento de la re-extracción en función del tiempo de contacto con una disolución de  $\text{HNO}_3$  0.01 M.



Disolución orgánica: 0.2 M de **TODGA** en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol cargada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  desde  $\text{HNO}_3$  3 M (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

Disolución acuosa:  $\text{HNO}_3$  0.01 M.

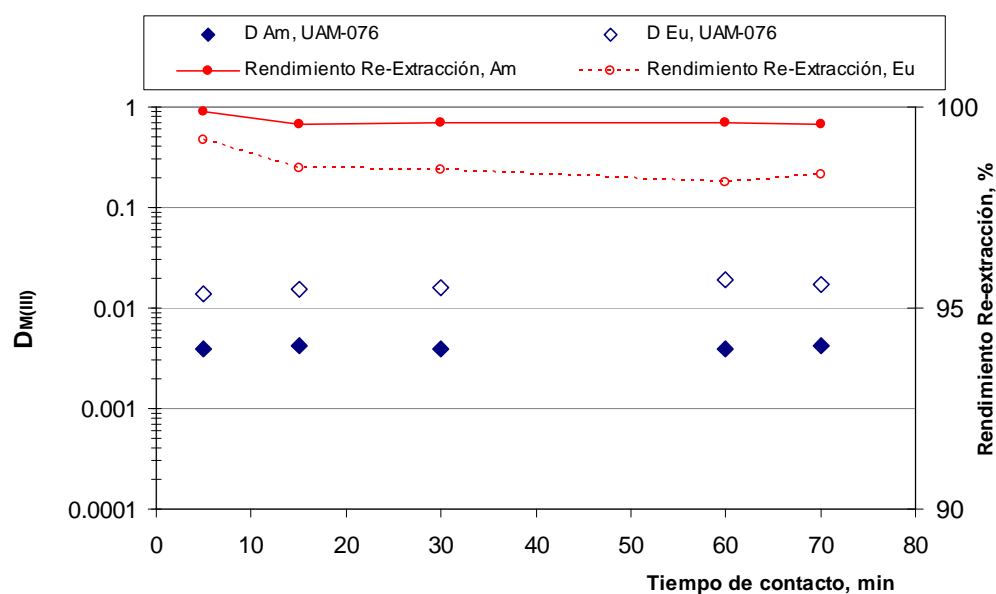
**Figura 58.-** Cinética de re-extracción de Am(III) y Eu(III) con **TODGA**



Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-069** en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol cargada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  desde  $\text{HNO}_3$  3 M (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

Disolución acuosa:  $\text{HNO}_3$  0.01 M.

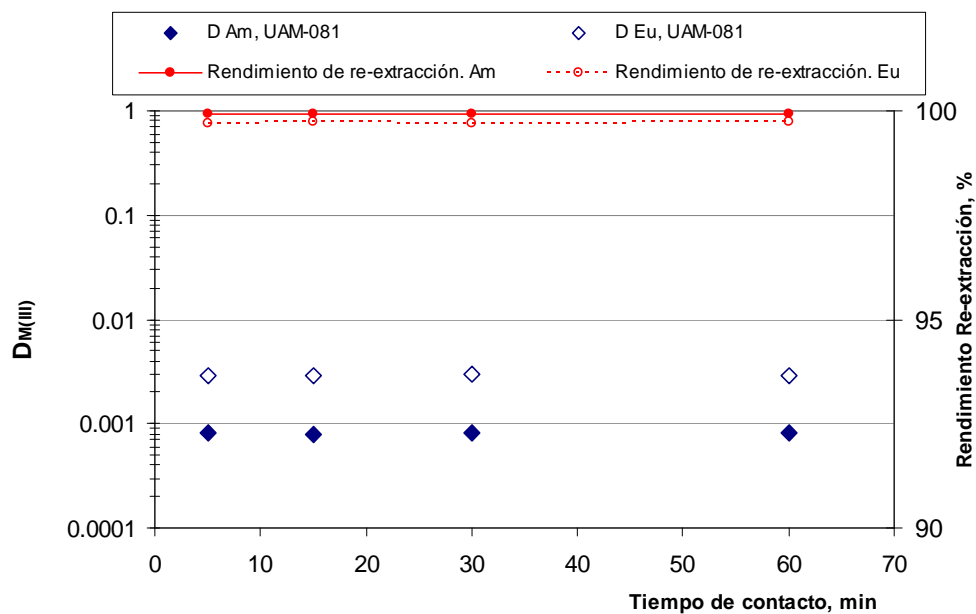
**Figura 59.-** Cinética de re-extracción de Am(III) y Eu(III) con **UAM-069**



Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-076** en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol cargada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  desde  $\text{HNO}_3$  3 M (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

Disolución acuosa:  $\text{HNO}_3$  0.01 M.

**Figura 60.-** Cinética de re-extracción de Am(III) y Eu(III) con **UAM-076**



Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-081** en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol cargada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  desde  $\text{HNO}_3$  3 M (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

Disolución acuosa:  $\text{HNO}_3$  0.01 M.

**Figura 61.-** Cinética de re-extracción de Am(III) y Eu(III) con **UAM-081**

Estos resultados ponen de manifiesto que con los cuatro compuestos ensayados las cinéticas de re-extracción son suficientemente rápidas, alcanzándose en todos los casos el equilibrio de re-extracción en los cinco primeros minutos de contacto de las disoluciones acuosa y orgánica.

Teniendo en cuenta lo anteriormente expuesto los compuestos **bisDGA: UAM-069, UAM-076 y UAM-081**, cumplen las condiciones necesarias en cuanto a propiedades básicas de extracción y son idóneos para pasar a la siguiente etapa de este plan de trabajo que es el estudio de la optimización de la formulación de las disoluciones orgánica y acuosa.



**5.2.     *Optimización de la formulación de las disoluciones  
orgánica y acuosa***



Una vez demostrado que la solubilidad de las **bisDGA** seleccionadas en los disolventes que se utilizan en la industria es adecuada, y que sus cinéticas de extracción y re-extracción son suficientemente rápidas para el desarrollo de un proceso industrial utilizando contactores centrífugos, es necesario estudiar los principales parámetros experimentales para la optimización de la formulación de las disoluciones orgánica y acuosa, imprescindibles para el desarrollo de un proceso industrial, teniendo en cuenta que los estudios de las propiedades básicas de extracción de An(III) y Ln(III) de los compuestos **bisDGA** se llevaron a cabo con concentraciones traza de Am(III) y Eu(III) ( $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M).

Estos parámetros son: suficiente capacidad de carga para extraer los An(III) y Ln(III) presentes en la disolución del RLAA, adecuada selectividad para la extracción de An(III) y Ln(III) en presencia de todos los demás elementos presentes en el RLAA (PF y PA) y establecimiento de las condiciones experimentales para la re-extracción de los An(III) y Ln(III) con vistas a regenerar la fase orgánica para posteriores ciclos de extracción y separación selectiva entre ellos.

### 5.2.1. Capacidad de carga

En los procesos de extracción, factores como la presencia de una alta concentración de metales y/o una elevada concentración de ácido, pueden causar la aparición de tercera fase. La formación de tercera fase<sup>217,218,219,220,221</sup> es una consecuencia directa de la organización supramolecular de la fase orgánica en presencia de una elevada concentración de metales, produciéndose una división de la fase orgánica en una fase ligera, compuesta principalmente por el disolvente, y una fase pesada concentrada, denominada tercera fase, compuesta por el complejo formado, el extractante y los metales. La formación de tercera fase puede bloquear el flujo de la fase orgánica a través de los contactores centrífugos, alterando peligrosamente el funcionamiento de los mismos en el proceso de extracción, lo que es un gran inconveniente debido a que una elevada concentración de materiales fisionables (U y Pu en el caso del proceso PUREX) puede crear problemas de criticidad en la reelaboración del combustible nuclear.<sup>222</sup>

<sup>217</sup> Erlinger, C.; Belloni, L.; Zemb, T.; Madic, C.; *Attractive Interactions Between Reverse Aggregates and Phase Separation in Concentrated Malonamide Extractant Solutions*. Langmuir, (1999), 15, p.2290.

<sup>218</sup> Berthon, L.; Martinet, L. Solvent Penetration and Sterical Stabilisation of Reverse Aggregates based on the DIAMEX Process Extracting Molecules: Consequences for the Third Phase Formation. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2007), 25, p.545.

<sup>219</sup> Bauduin, P.; Testard, F.; Berthon, L.; Zemb, T. *Relation Between the Hydrophile/Hydrophobe Ratio of Malonamide Extractant and the Stability of the Organic Phase: Investigation At High Concentrations*. Physical Chemistry Chemical Physics, (2007), 9, p.3776.

<sup>220</sup> Testard, F.; Bauduin, P.; Martinet, L.; Abe'cassis, B.; Berthon, L.; Madic, C.; Zemb, Th. *Self-Assembling Properties of Malonamide Extractants Used in Separation Processes*. Radiochimica Acta, (2008), 96, p.265.

<sup>221</sup> Erlinger, C.; Gazeau, D.; Zemb, T.; Madic, C.; Lefrançois, L.; Hebrant, M.; Tondre, C. *Effect of Nitric Acid and Extraction on Phase Behavior Microstructure and Interactions Between Primary Aggregates in the System Dimethyldibutyltetradecylmalonamide (DMDBDMA) /N-Dodecane/Water: A Phase Analysis and Small Angle X-Ray Scattering (SAXS) Characterisation Study*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (1998), 16(3), p.707.

<sup>222</sup> Meridiano, Y.; Berthon, L.; Crozes, X.; Sorel, C.; Dannus, P.; Antonio, M. R.; Chiarizia, R.; Zemb, T. *Aggregation in Organic Solutions of Malonamides: Consequences for Water Extraction*. Solvent Extraction and Ion Exchange (2009), 27, p.607.

El parámetro a determinar para conocer la capacidad de carga de un extractante es la concentración límite de la disolución orgánica (*Limiting Organic Concentration*,  $LOC_{M(III)}$ ) que es la concentración de metal máxima a partir de la cual aparece formación de tercera fase.

La capacidad de carga de un sistema extractante mide por tanto la saturación de la fase orgánica en el metal extraído antes de la aparición de la tercera fase y se ha demostrado que depende de diversos factores<sup>204,216,223</sup> como son, entre otros: la acidez de la fase acuosa, la concentración del ligando, la concentración del soluto, la presencia de modificadores de la disolución orgánica y su concentración, la temperatura, la naturaleza del disolvente empleado y la cantidad de aniones presentes. La formación de tercera fase se puede evitar, bien aumentando la lipofilia de la molécula extractante, mediante el aumento de la ramificación de las cadenas alquílicas o variando sus grupos funcionales, o bien cambiando la naturaleza del disolvente, es decir, aumentando su polaridad, mediante la adición de modificadores (alcoholes, amidas), etc.<sup>190,216</sup>

El valor de la concentración de un metal en la fase orgánica aumenta linealmente cuando se representa la concentración de metal en la fase acuosa frente a la concentración de metal en la fase orgánica, ambas en el equilibrio de extracción, hasta un valor determinado en el que la recta cambia de pendiente. El punto de inflexión corresponde al valor de la concentración máxima de metal en la fase orgánica.<sup>187</sup>

La composición del RLAA procedente del proceso PUREX, considerada para los estudios incluidos en esta Memoria, se muestra en la Tabla 4 del apartado 3.3.2.4. En esta disolución de RLAA la concentración total de An(III) y Ln(III) es aproximadamente de 2.59 g/L, que corresponde a una concentración 0.017 M si consideramos que todos los An(III) y Ln(III) son Eu(III), por ello, el valor de la capacidad de carga de los compuestos a estudiar debe ser superior a 0.017 M. En este estudio se descartarán los compuestos **bisDGA** que formen precipitados o tercera fase en las condiciones anteriormente mencionadas.

Para realizar este estudio se prepararon disoluciones orgánicas de **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol y disoluciones acuosas conteniendo distintas cantidades de Eu(III) comprendidas entre 0.004 M y 0.128 M, según se describe en el apartado 3.3.2.3. de la parte experimental.

La variación de la concentración de metal en las disoluciones orgánica y acuosa se representa en la Figura 62, Figura 63, Figura 64 y Figura 65 para **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, respectivamente, y sus valores de  $LOC_{M(III)}$  se muestran en la Tabla 17.

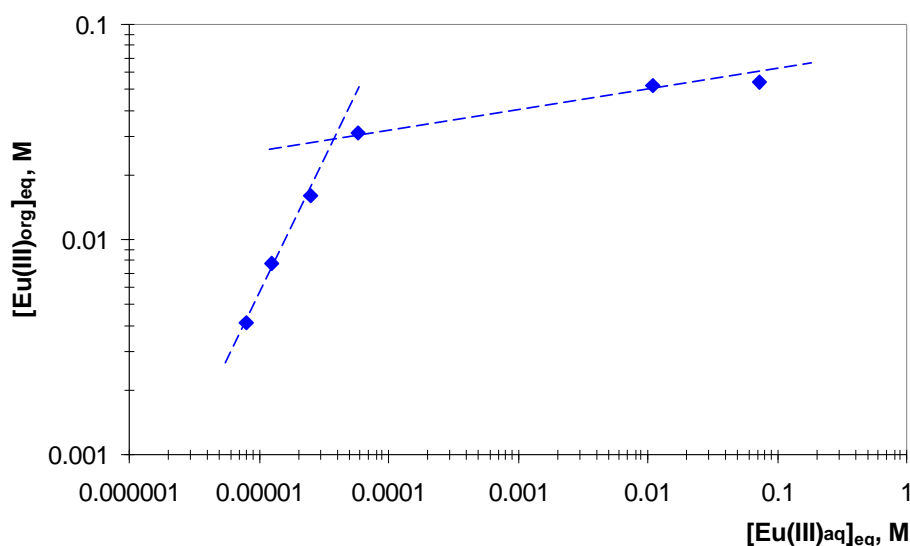
En el caso de **TODGA**, la concentración máxima de Eu(III) en la disolución orgánica es de 0.03 M. Este valor se ha comparado con los resultados encontrados en la bibliografía

---

<sup>223</sup> Vidyalakshmi, V.; Subramanian, M. S.; Srinivasan, T. G.; Vasudeva Rao, P. R. *Effect of the Extractant Structure on Third Phase Formation in the Extraction of Uranium and Nitric Acid by N,N-Dialkylamides*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2001), 19(1), p.37.



empleando Nd(III), que es utilizado para simular el comportamiento de Am(III)<sup>184,213,224</sup> en los estudios de extracción, debido a la similitud entre ambos elementos: mismo estado de oxidación y radios iónicos similares ( $r_{\text{Am(III)}} = 98.3 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{Nd(III)}} = 97.5 \text{ pm}$ ),<sup>225</sup> siendo muy superior el valor de  $\text{LOC}_{\text{M(III)}}$  obtenido con Eu(III) ( $\text{LOC}_{\text{Eu(III)}} \sim 0.03 \text{ M}$ ) frente al obtenido con Nd(III)<sup>187,219,226</sup> ( $\text{LOC}_{\text{Nd(III)}} \sim 0.008 \text{ M}$  o  $\text{LOC}_{\text{Nd(III)}} \sim 0.012 \text{ M}$  empleando 0.1 M ó 0.2 M de **TODGA** en n-dodecano, respectivamente).



Disolución orgánica: [**TODGA**] = 0.2 M en (95:5)<sub>vol.</sub> TPH/n-octanol.

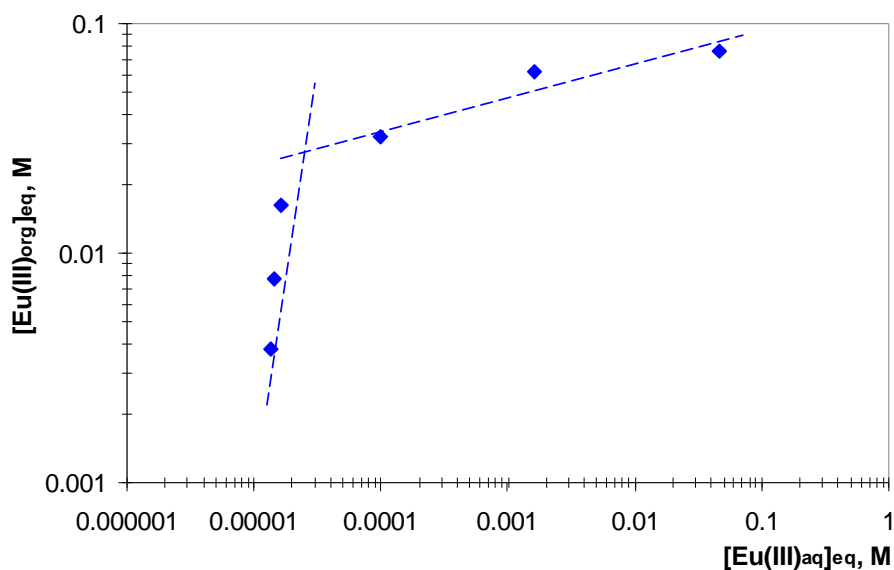
Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M con Eu(III) desde 0.004 M hasta 0.1 M, trazada con <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-10</sup> M).

**Figura 62.-** Capacidad de carga de Eu(III) con **TODGA**

<sup>224</sup>Kolarik, Z. Horwitz, E.P. *Extraction of Metal Nitrates with Octyl(Phenyl)-N,N-Diisobutyl Carbamoylmethyl Phosphine Oxides in Alkane Diluents At High Solvent Loading*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (1988), 6(1), p.61.

<sup>225</sup>Katz, J.J.; Seaborg, G.T. L.; Morss, R. *The Chemistry of Actinide Elements*, ISBN 978-0-412-10550-0 ed. C.a. Hall. Vol. II, (1986).

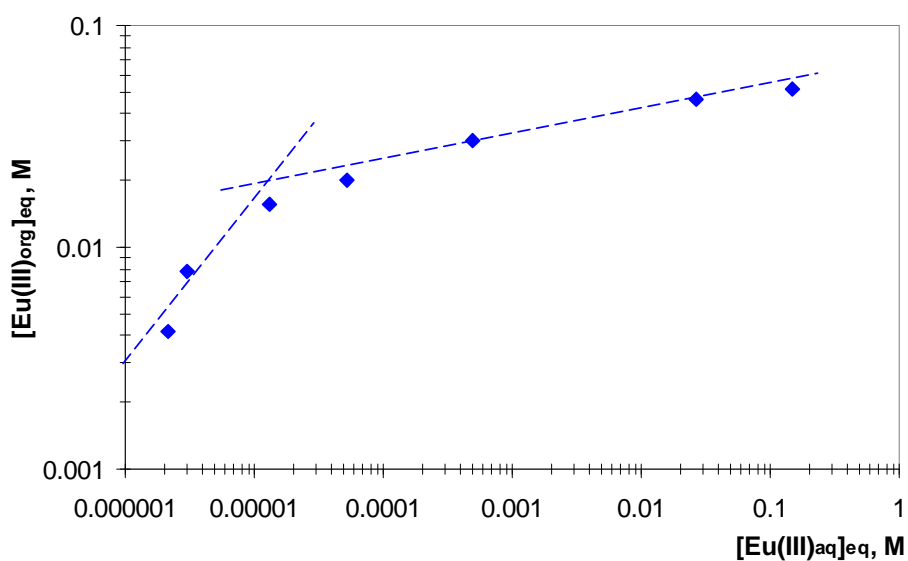
<sup>226</sup>Sasaki, Y.; Zhu, Y.; Sugo, Y. Extraction Capacity of Diglycolamide Derivate for Ca(II), Nd(III) and Zr(IV) from Nitric Acid to n-dodecane Containing a Solvent Modifier. Analytical Sciences, (2005), 21, p.1171.



Disolución orgánica: [UAM-069] = 0.2 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M con Eu(III) desde 0.004 M hasta 0.1 M, trazada con <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-10</sup> M).

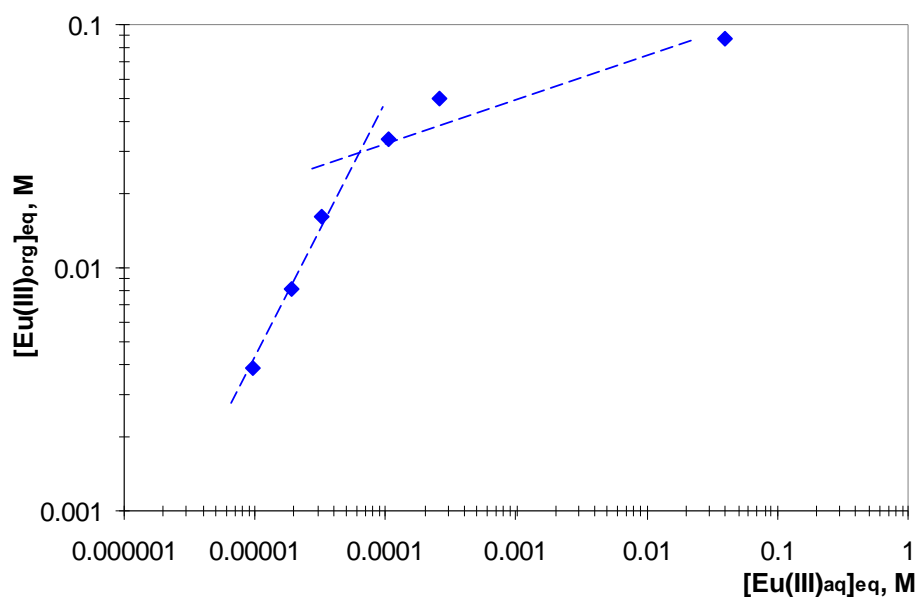
**Figura 63.-** Capacidad de carga de Eu(III) con **UAM-069**



Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.2 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M con Eu(III) desde 0.004 M hasta 0.2 M, trazada con <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-10</sup> M).

**Figura 64.-** Capacidad de carga de Eu(III) con **UAM-076**



Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.2 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M con Eu(III) desde 0.004 M hasta 0.1 M, trazada con <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-10</sup> M).

**Figura 65.-** Capacidad de carga de Eu(III) con **UAM-081**

**Tabla 17.-** Capacidad de carga de Eu(III) con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**

Disolución orgánica: [L] = 0.2 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M con Eu(III) desde 0.004 M hasta 0.2 M, trazada con <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-10</sup> M).

Compuesto	Capacidad de carga
<b>TODGA</b>	LOC <sub>Eu(III)</sub> ~ 0.03 M
	LOC <sub>Nd(III)</sub> ~ 0.008 M (*) <sup>226</sup>
	LOC <sub>Nd(III)</sub> ~ 0.012 M (**) <sup>187,219</sup>
<b>UAM-069</b>	LOC <sub>Eu(III)</sub> ~ 0.03 M
<b>UAM-076</b>	LOC <sub>Eu(III)</sub> ~ 0.02 M
<b>UAM-081</b>	LOC <sub>Eu(III)</sub> ~ 0.03 M

(\*) 0.1 M y (\*\*) 0.2 M **TODGA** en *n*-dodecano

En el caso de las **bisDGA**, los valores de LOC<sub>M(III)</sub> son superiores a 0.017 M que es la concentración total de An(III) y Ln(III) presentes en los RLAA reales, indicando que los compuestos **UAM-069**, **UAM076** y **UAM-081** cumplen satisfactoriamente con el requisito de elevada capacidad de carga para extraer todos los An(III) y Ln(III), y evitar la formación de tercera fase en las condiciones reales de concentración de An(III) y Ln(III), siendo su comportamiento similar al de **TODGA**.

### 5.2.2. Estudio de selectividad de extracción en presencia de los demás elementos del RLAA

Otro de los parámetros a determinar para conocer la aplicabilidad de las nuevas moléculas sintetizadas al desarrollo de un proceso industrial, es su selectividad para extraer An(III) y Ln(III) en presencia de los demás elementos presentes en la disolución de RLAA. En la bibliografía se ha encontrado abundante información de los estudios realizados con compuestos **DGA** sobre la co-extracción de algunos elementos junto a los An(III) y Ln(III).<sup>199,213,212,227</sup>

Zhu y col.<sup>213</sup> publicaron un estudio completo que recoge la extracción sistemática de un gran número de elementos por **TODGA** disuelta en n-dodecano y los valores de sus coeficientes de distribución en función de la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa. Los iones: Ln(III), Y(III), Zr(IV), Ca(II), Sc(III), Hf(IV), Bi(III), An(III) y An(IV) son eficientemente extraídos, con coeficientes de distribución mayores de 50. Sin embargo, iones divalentes ( $r_{\text{iónico}} < 80$  pm), trivalentes ( $r_{\text{iónico}} < 70$  pm), tetravalentes ( $r_{\text{iónico}} < 60$  pm), monovalentes y pentavalentes no fueron extraídos.

Modolo y col.<sup>199</sup> han publicado estudios sobre la extracción de distintos metales por **TODGA**, y han concluido que, a la vez que es un excelente extractante de An(III) y Ln(III), lo es de Zr(IV), Sr(II), Pd(II) y Mo(VI). Para prevenir la extracción de estos elementos no deseados es necesario adicionar a la fase acuosa del RLAA agentes complejantes, preferentemente comerciales, como por ejemplo HEDTA y ácido oxálico<sup>199</sup> (Figura 12). Las concentraciones de ambos compuestos se deben ajustar, ya que elevadas concentraciones de ácido oxálico pueden provocar formación de precipitados de oxalatos de An(III) y Ln(III) entre otros,<sup>228</sup> lo que supone un gran inconveniente para el escalado industrial del proceso de separación. Asumiendo un comportamiento similar de las **bisDGA**, será necesario estudiar también cómo eliminar las interferencias de esos elementos co-extraídos utilizando agentes complejantes comerciales.

El estudio de selectividad de las **bisDGA** se comenzó con un estudio sistemático de búsqueda de las condiciones experimentales óptimas utilizando la **bisDGA UAM-076** teniendo en cuenta que en los estudios mostrados anteriormente no se encontraron diferencias significativas entre las **bisDGA**. Este compuesto se eligió frente a **UAM-069** y **UAM-081**, por su mayor solubilidad en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol, y por ser el compuesto del que se disponía en ese momento de mayor cantidad para llevar a cabo todos los ensayos de forma sistemática.

Aunque los resultados obtenidos en el estudio de capacidad de carga de Eu(III) con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** (apartado 5.2.1.) indicaron que una concentración de los mismos de 0.2 M es adecuada para extraer todos los An(III) y Ln(III) presentes en el RLAA sin formación de tercera fase, se decidió emplear en este estudio una concentración de

<sup>227</sup> Gujar, R.B.; Ansari, S.A.; Mohapatra, P.K. *Development of T2EHDGA Based Process for Actinide Partitioning. Part I: Batch Studies for Process Optimization*. Solvent Extraction and Ion Exchange, (2010), 28, p.350.

<sup>228</sup> Madic, C. et al.; Half-Yearly Periodic Activity Report (HYPAR-N° 03). 2005, EUROPART (Contract Number: FI6W-CT-2003-508 854).

ligando de 0.1 M, para minimizar el consumo de los mismos y simplificar la preparación de las disoluciones orgánicas para la medida por ICP-MS, al disminuir la cantidad de materia orgánica.

Se realizaron ensayos preliminares para encontrar las condiciones óptimas de preparación de las disoluciones acuosas para este estudio de selectividad. Se utilizó una disolución simulada de RLAA preparada según el apartado 3.3.2.4. y se trazó con 600 Bq de  $^{241}\text{Am}$  y 600 Bq de  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivale a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente). La disolución orgánica 0.1 M de **UAM-076** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol se preparó según el apartado 3.3.1. La extracción de Am(III) y Eu(III) en presencia de los demás elementos se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3. y después de un tiempo de contacto de 10 minutos, no se observó aparición de precipitado ni de tercera fase, por lo que se decidió continuar los ensayos en estas condiciones experimentales, descritas en detalle en el apartado 3.3.2.4. de la parte experimental.

El estudio de selectividad de las **bisDGA** para la extracción de An(III) y Ln(III) se inició determinando los coeficientes de distribución de los elementos presentes en la disolución de RLAA a concentraciones de  $\text{HNO}_3$  3 M y 4 M (Tabla 4 del apartado 3.2.2.4.). Se observa que además de Am(III) y Eu(III) son eficientemente extraídos Zr(IV), Pd(II) y Sr(II). Estos resultados ponen de manifiesto la necesidad de adicionar a la fase acuosa agentes complejantes comerciales como HEDTA y ácido oxálico, al igual que en el caso de **TODGA**, para prevenir su extracción a la fase orgánica.

Por ello fue necesario llevar a cabo el estudio sistemático de la evolución de los coeficientes de distribución de los elementos presentes en el RLAA, variando la concentración de ácido oxálico, a distintas concentraciones de HEDTA, adicionadas a la disolución acuosa.

Una vez encontradas las condiciones óptimas de concentración de ácido oxálico y HEDTA con **UAM-076**, se estudió la variación de los coeficientes de distribución de los elementos presentes en el RLAA en esas condiciones experimentales con las otras **bisDGA**, **UAM-069** y **UAM-081**, y con **TODGA**.

#### 5.2.2.1. Búsqueda de las condiciones óptimas de extracción selectiva de An(III) y Ln(III)

Los estudios de búsqueda de las condiciones óptimas para la extracción de An(III) y Ln(III) en presencia de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA se realizaron preparando disoluciones orgánicas 0.1 M de **UAM-076** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol y disoluciones acuosas al 10<sub>%vol</sub> de RLAA en  $\text{HNO}_3$  3 M y 4 M, según los procedimientos descritos en los apartados 3.3.1. y 3.3.2.4., respectivamente. El estudio de extracción se realizó a concentraciones crecientes de ácido oxálico comprendidos entre 0 M y 0.4 M y a distintas concentraciones de HEDTA, entre 0 M y 0.1 M. Se realizaron los ensayos de extracción de An(III) y Ln(III) siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.1. En las disoluciones orgánicas y acuosas se determinó la concentración de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  por espectrometría gamma siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.6., y de los

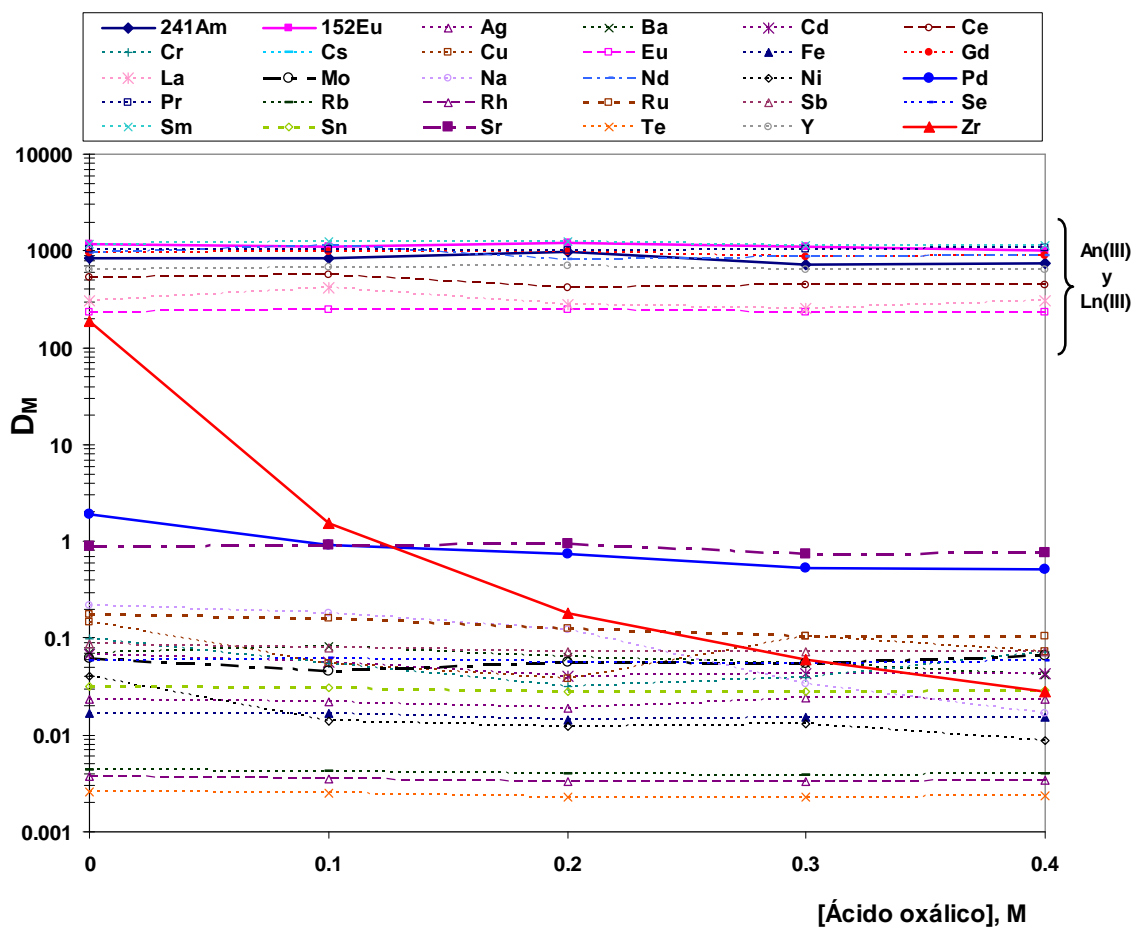
elementos estables mediante ICP-MS, preparándose las disoluciones orgánicas y acuosas como se indica en el apartado 3.3.8. de la parte experimental.

La representación de los coeficientes de distribución obtenidos para cada uno de los elementos presentes en el RLAA, en todas las condiciones experimentales ensayadas, se muestran de la Figura 66 a la Figura 71. Las tablas con los datos correspondientes a dichas figuras se recogen en el ANEXO II (Tabla 35 a la Tabla 40). En todos los casos los valores de los coeficientes de distribución de An(III) y Ln(III) fueron superiores a 100, manteniéndose dichos valores constantes e independientes de la presencia de ácido oxálico y de HEDTA.

Los elementos presentes en el RLAA más importantes a tener en cuenta en este estudio dada su elevada concentración son: Zr(IV), Pd(II), Ba(II), Na(I), Ru(III), Fe(III), Mo(IV), Sr(II) y Cs(I) (Tabla 4 del apartado 3.3.2.4.). Aunque sus coeficientes de distribución sean relativamente bajos, su elevada concentración podría dar lugar a una disminución de la extracción de An(III) y Ln(III) o incluso a la formación de precipitados. Los elementos: Ag(I), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Ni(II), Rb(I), Rh(IV), Se(IV), Sn(IV), Sb(III) y Te(IV) son los menos importantes a tener en cuenta ya que, de todos los elementos presentes en el RLAA, son los que se encuentran en menor concentración y no producen interferencias importantes en la extracción de An(III) y Ln(III).

La Figura 66 y la Figura 67 muestran la evolución de los coeficientes de distribución en ausencia de HEDTA y cantidades crecientes de ácido oxálico, con la disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M y 4 M, respectivamente. Se observa que los elementos: Ag(I), Ba(II), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Mo(IV), Ni(II), Ru(III), Sb(III), Se(IV) y Sr(II) presentan valores del coeficiente de distribución muy bajos, entre 0.02 y 0.45, y el Cs(I) no es extraído en ningún caso. En ausencia de ácido oxálico, los elementos Zr(IV) y Pd(II) son extraídos eficientemente, siendo sus coeficientes de distribución entorno a 100 y 2, respectivamente. A medida que la concentración de ácido oxálico aumenta se observa una disminución del coeficiente de distribución de Zr(IV), más acusada en el caso de la disolución de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M y una ligera disminución del coeficiente de distribución de Pd(II).

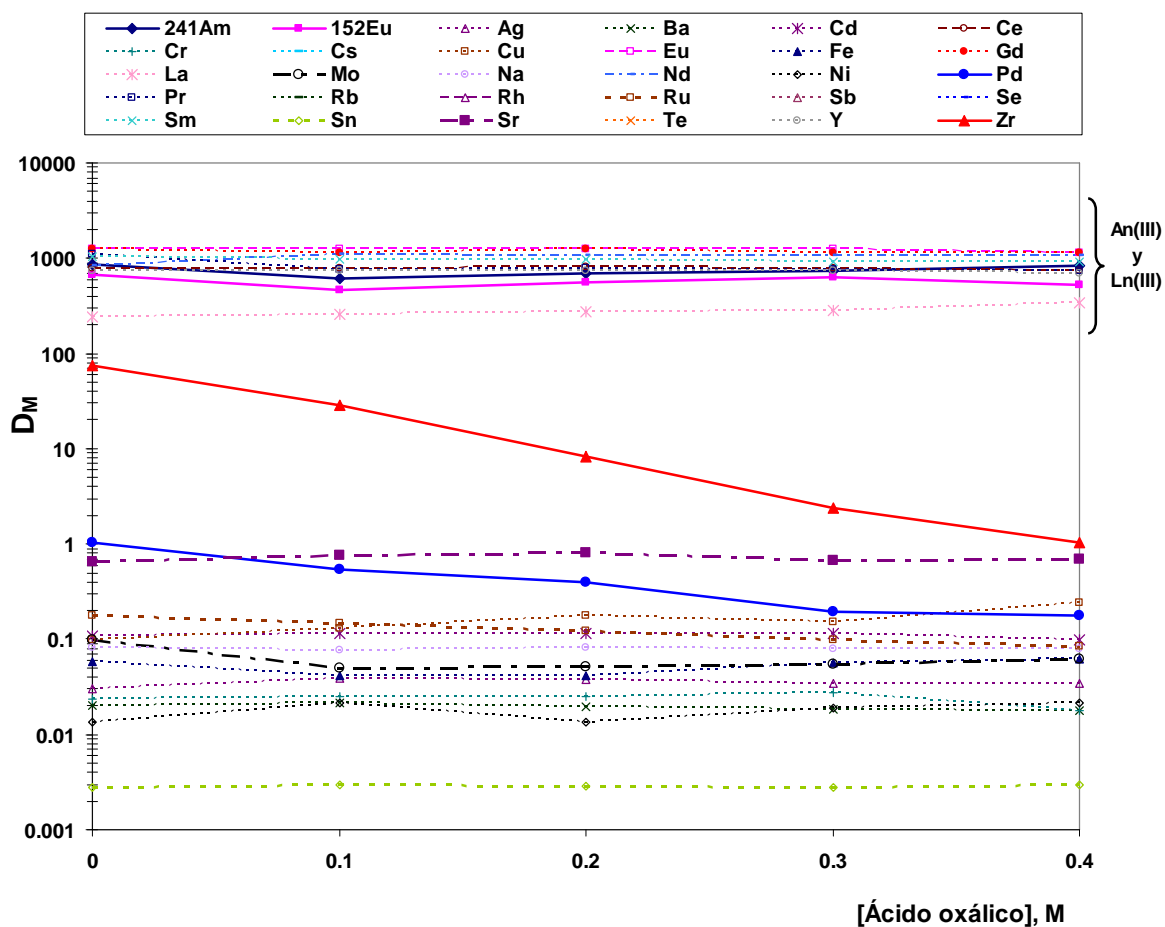
Los estudios realizados variando la concentración de ácido oxálico a concentraciones de HEDTA de 0.05 M (Figura 68 y Figura 69) y de 0.1 M (Figura 70 y Figura 71) indicaron que a una concentración 0.05 M de HEDTA la extracción de Pd(II) disminuye significativamente apreciándose una ligera disminución de la de Zr(IV), aunque su extracción se evita eficazmente mediante la adición de ácido oxálico, debido a que el complejo Zr(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> es más estable que el complejo formado por Zr(IV) y **UAM-076**.



Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10 $_{\text{vol}}$  de disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  3 M, 0 M de HEDTA, cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  ( $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

**Figura 66.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  3 M con UAM-076

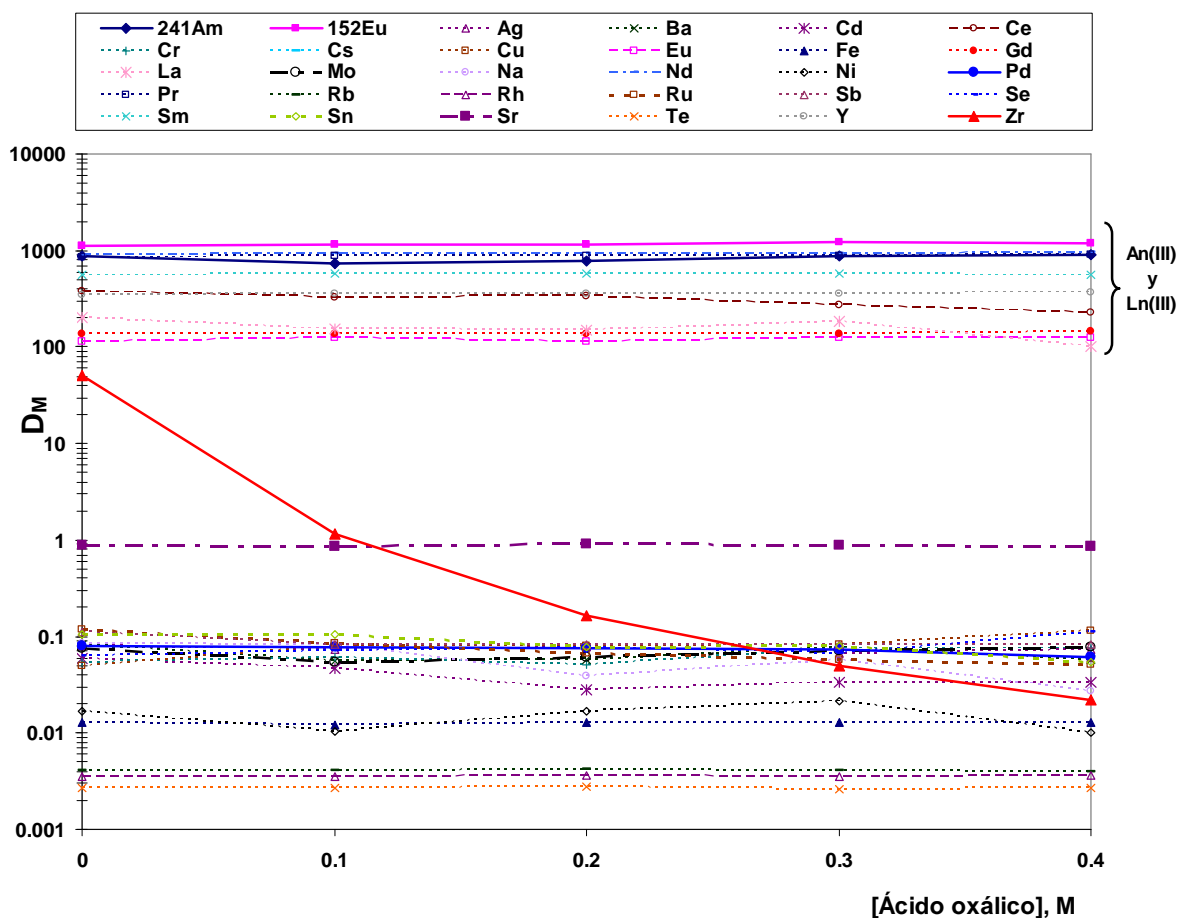


Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  4 M, 0 M de HEDTA, cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  ( $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

**Figura 67.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  4 M con UAM-076

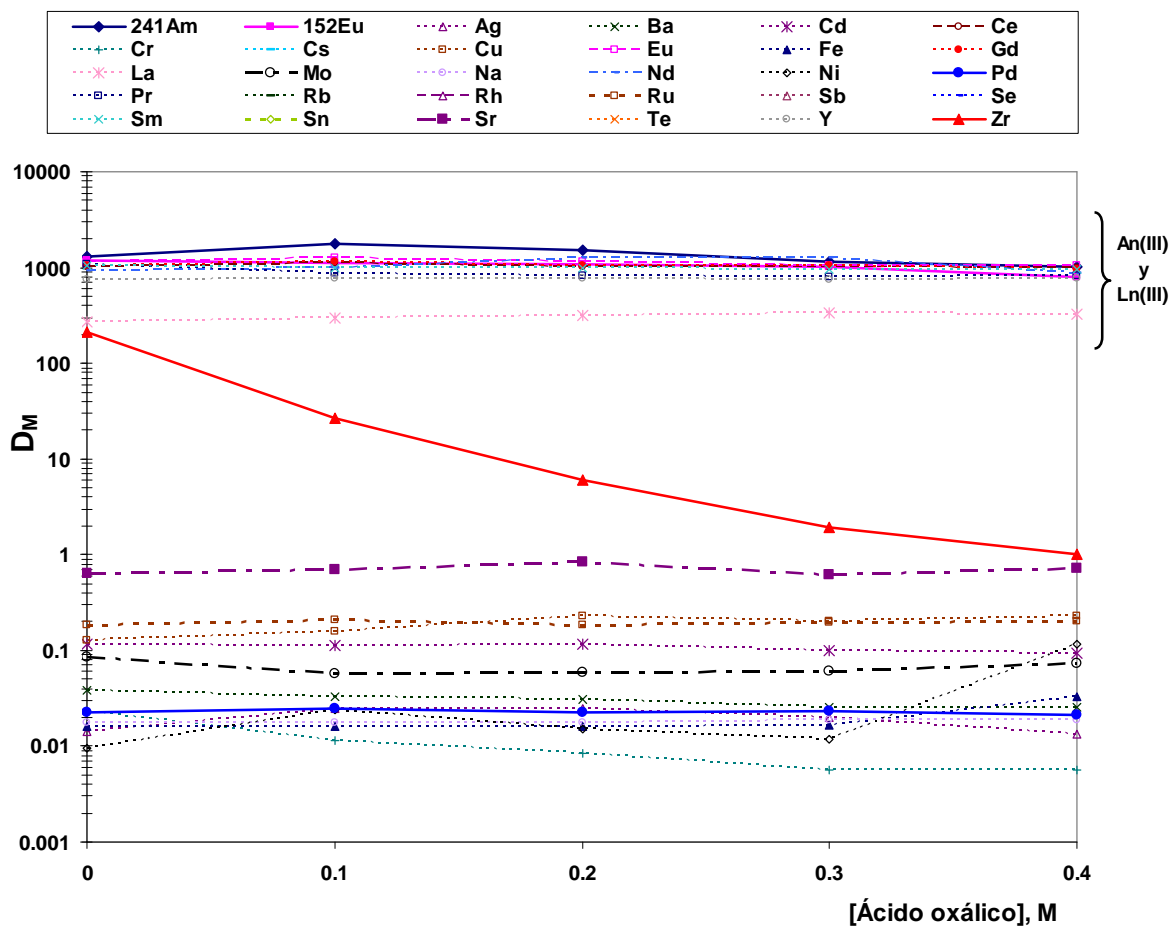




Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M, 0.05 M de HEDTA, cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

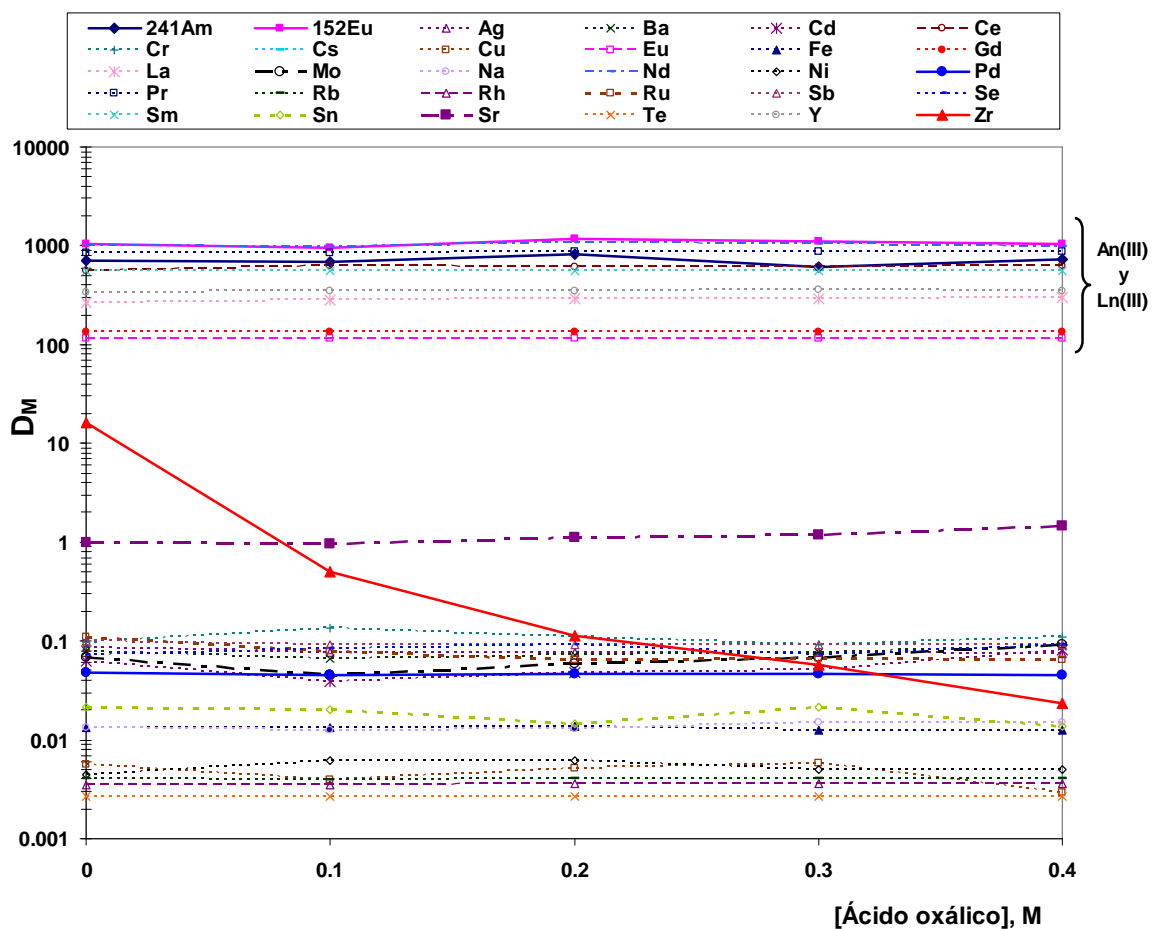
**Figura 68.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M con UAM-076



Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5) $\%$ vol TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10 $\%$ vol de disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  4 M, 0.05 M de HEDTA, cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  ( $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

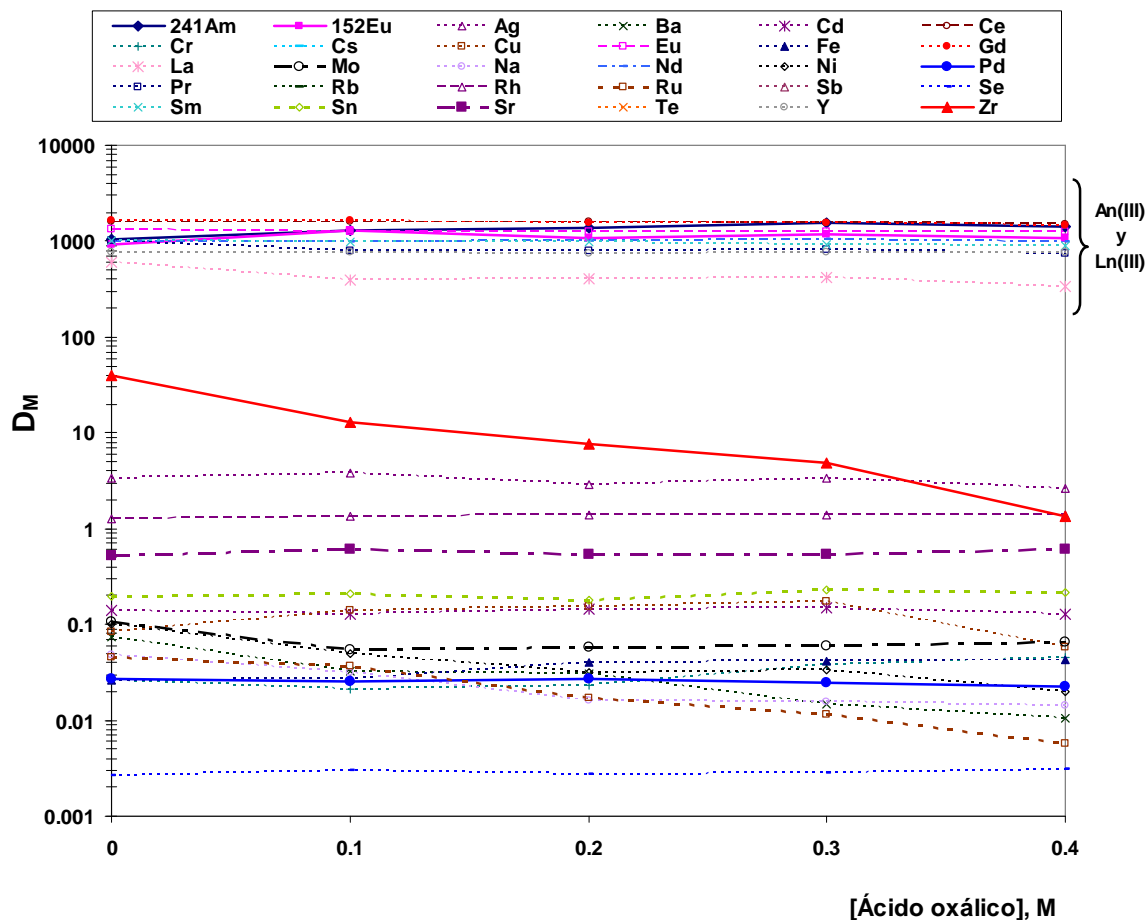
**Figura 69.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  4 M con UAM-076



Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M, 0.1 M de HEDTA, cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 70.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M con UAM-076

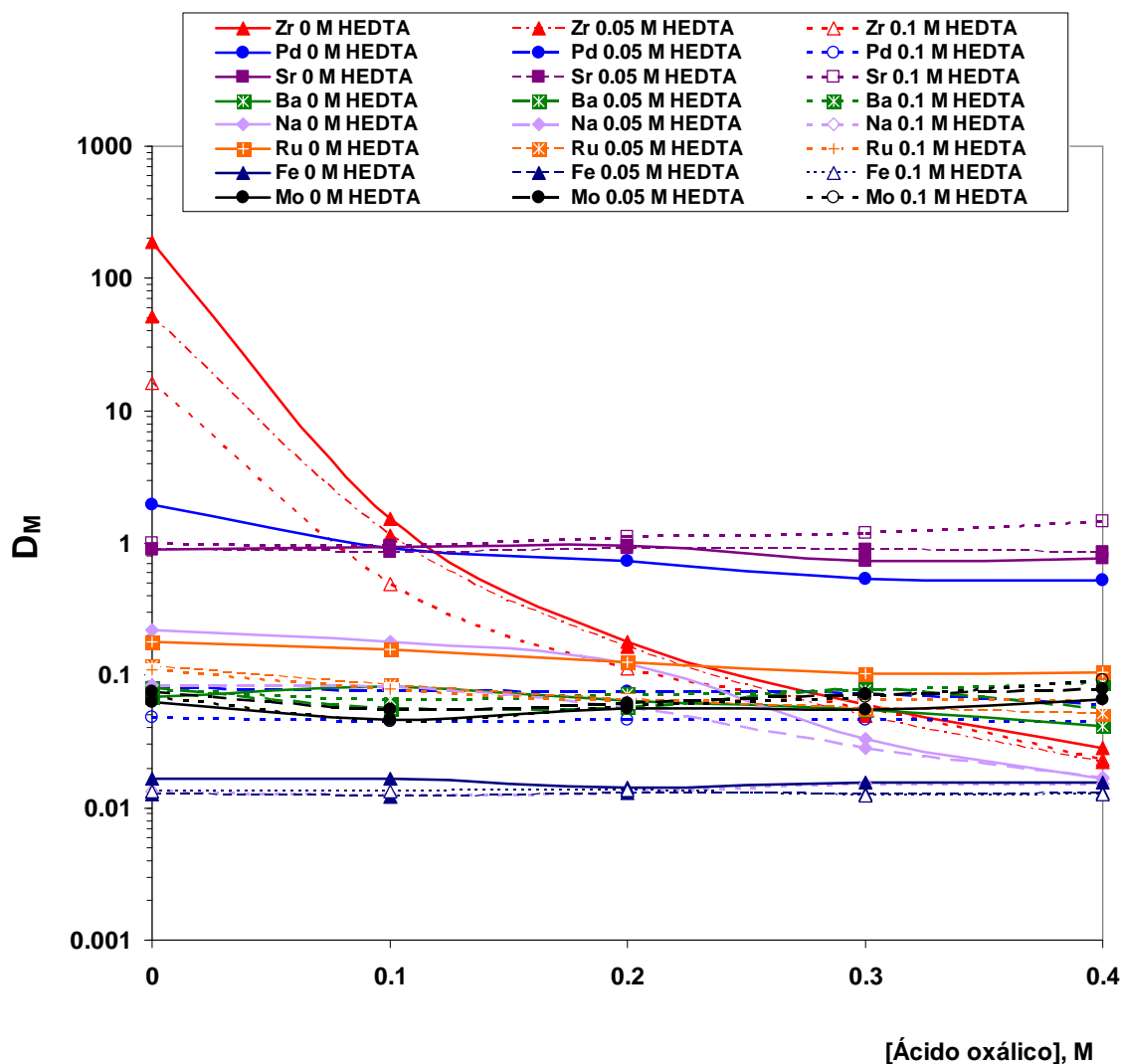


Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>vol</sub>% de disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 4 M, 0.1 M de HEDTA, cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 71.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 4 M con UAM-076

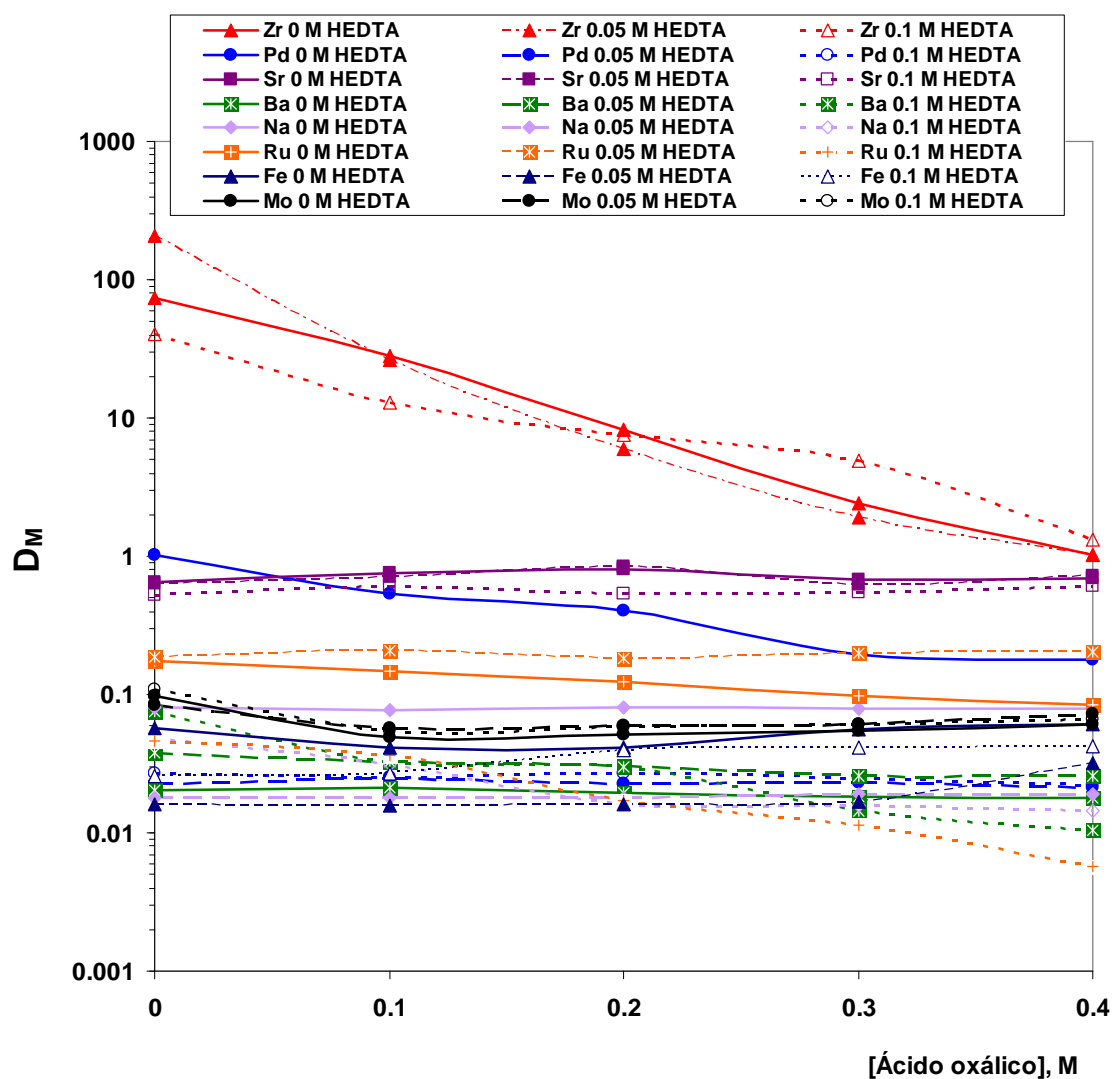
Para comparar los resultados obtenidos y a modo de resumen, se ha representado en la Figura 72 y Figura 73 la variación de los coeficientes de distribución de los elementos mayoritarios, con la concentración de HEDTA y ácido oxálico a las concentraciones de  $\text{HNO}_3$  3 M y 4 M. Los datos correspondientes se recogen en la Tabla 18 y en la Tabla 19, respectivamente.



Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  3 M, cantidades crecientes de HEDTA (0 M, 0.05 M y 0.1 M), ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  ( $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

**Figura 72.-** Coeficientes de distribución de los elementos mayoritarios presentes en una disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  3 M con UAM-076



Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 4 M, cantidades crecientes de HEDTA (0 M, 0.05 M y 0.1 M), ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 73.-** Coeficientes de distribución de los elementos mayoritarios presentes en una disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 4 M con UAM-076

**Tabla 18.-** Coeficientes de distribución de los elementos mayoritarios presentes en una disolución simulada de **RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M** con **UAM-076**Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de **RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M**, cantidades crecientes de HEDTA (0 M, 0.05 M y 0.1 M), ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

		[Ácido oxálico], M				
Elemento	[HEDTA], M	0	0.1	0.2	0.3	0.4
Zr(IV)	0 M	188	1.53	0.18	0.06	0.03
	0.05 M	51.5	1.15	<b>0.16</b>	0.05	0.02
	0.10 M	16.1	0.50	0.11	0.06	0.02
Pd(II)	0 M	1.94	0.92	0.74	0.54	0.52
	0.05 M	0.08	0.08	<b>0.08</b>	0.07	0.06
	0.10 M	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Sr(II)	0 M	0.89	0.93	0.95	0.73	0.76
	0.05 M	0.89	0.86	<b>0.91</b>	0.88	0.86
	0.10 M	0.99	0.96	1.13	1.2	1.45
Ba(II)	0 M	0.07	0.08	0.06	0.06	0.04
	0.05 M	0.08	0.06	<b>0.06</b>	0.08	0.06
	0.10 M	0.08	0.07	0.07	0.08	0.09
Na(I)	0 M	0.22	0.18	0.12	0.03	0.02
	0.05 M	0.08	0.08	<b>0.06</b>	0.03	0.02
	0.10 M	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
Ru(III)	0 M	0.18	0.16	0.13	0.10	0.10
	0.05 M	0.12	0.09	<b>0.07</b>	0.06	0.05
	0.10 M	0.11	0.08	0.06	0.07	0.06
Fe(III)	0 M	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02
	0.05 M	0.01	0.01	<b>0.01</b>	0.01	0.01
	0.10 M	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Mo(IV)	0 M	0.06	0.05	0.06	0.06	0.07
	0.05 M	0.08	0.06	<b>0.06</b>	0.07	0.08
	0.10 M	0.07	0.05	0.06	0.07	0.09

**Tabla 19.-** Coeficientes de distribución de los elementos mayoritarios presentes en una disolución simulada de **RLAA en HNO<sub>3</sub> 4 M** con **UAM-076**Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de **RLAA en HNO<sub>3</sub> 4 M**, cantidades crecientes de HEDTA (0 M, 0.05 M y 0.1 M), ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

		[Ácido oxálico], M				
Elemento	[HEDTA], M	0	0.1	0.2	0.3	0.4
Zr(IV)	0 M	74.7	28.1	8.20	2.42	1.03
	0.05 M	208	26.3	5.97	1.92	1.01
	0.10 M	40.2	12.9	7.60	4.91	1.33
Pd(II)	0 M	1.03	0.54	0.40	0.20	0.18
	0.05 M	0.02	0.03	0.02	0.02	0.02
	0.10 M	0.03	0.03	0.03	0.02	0.02
Sr(II)	0 M	0.65	0.75	0.81	0.68	0.69
	0.05 M	0.64	0.70	0.84	0.62	0.72
	0.10 M	0.52	0.60	0.54	0.54	0.61
Ba(II)	0 M	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	0.05 M	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
	0.10 M	0.08	0.03	0.03	0.02	0.01
Na(I)	0 M	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	0.05 M	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
	0.10 M	0.05	0.03	0.02	0.02	0.01
Ru(III)	0 M	0.18	0.15	0.12	0.10	0.08
	0.05 M	0.19	0.21	0.18	0.20	0.20
	0.10 M	0.05	0.04	0.02	0.01	0.01
Fe(III)	0 M	0.06	0.04	0.04	0.06	0.06
	0.05 M	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
	0.10 M	0.03	0.03	0.04	0.04	0.04
Mo(IV)	0 M	0.10	0.05	0.05	0.06	0.06
	0.05 M	0.08	0.06	0.06	0.06	0.07
	0.10 M	0.11	0.06	0.06	0.06	0.07

Como se ha indicado anteriormente, la adición de HEDTA provoca una ligera disminución de la extracción de Zr(IV), aunque es la adición de ácido oxálico la que previene significativamente su extracción, disminuyendo el valor del coeficiente de distribución más drásticamente cuando la disolución de RLAA está en HNO<sub>3</sub> 3 M (Figura 72 y Tabla 18) que cuando está en 4 M. Esto es debido a que cuando la concentración de ácido nítrico es 4 M, el



anión  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  se descompone, dejando de nuevo el Zr(IV) libre en la fase acuosa,<sup>229</sup> siendo extraído por **UAM-076**.

Cuando se añade cualquiera de las cantidades de HEDTA ensayadas, el coeficiente de distribución de Pd(II) se reduce en al menos dos órdenes de magnitud, no siendo afectado el valor de su coeficiente de distribución por la presencia de ácido oxálico. A una concentración de  $\text{HNO}_3$  3 M y cuando la concentración de HEDTA es 0.1 M (Figura 72 y Tabla 18), se observa que cuando aumenta la concentración de ácido oxálico se produce un ligero incremento en la extracción de Sr(II) ( $D_{\text{Sr(II)}} > 1$ ), que debe ser evitado. Cuando la concentración de  $\text{HNO}_3$  es 4 M (Figura 73 y Tabla 19), una adición de 0.05 M de HEDTA es suficiente para evitar la extracción de Pd(II), sin embargo la adición de 0.4 M de ácido oxálico no es suficiente para evitar la extracción de Zr(IV) debido, como se ha explicado anteriormente, a su descomposición. Por ello, es recomendable que cuando la disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  sea 4 M se diluya hasta una concentración 3 M para poder evitar la extracción de Zr(IV) utilizando una concentración moderada de ácido oxálico, que no produzca problemas de precipitación de Ln(III). En caso de tener que trabajar con disoluciones de RLAA en  $\text{HNO}_3$  4 M será necesario encontrar un ligando sustituto del ácido oxálico, que sea estable en medios fuertemente ácidos para prevenir eficientemente la extracción de Zr(IV).

Los coeficientes de distribución de Ba(II) y Na(I) son menores de 0.08, y los de Ru(III), Fe(III) y Mo(IV) son inferiores a 0.2 y prácticamente constantes e independientes de la concentración de HEDTA o de ácido oxálico añadida.

Por lo tanto, para el estudio de la búsqueda de condiciones óptimas de extracción de An(III) y Ln(III) en presencia de los demás elementos presentes en el RLAA, se puede concluir que cuando la concentración de ácido nítrico del RLAA es de 3 M, la adición de 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA es suficiente para prevenir la co-extracción de Zr(IV), Pd(II) y Sr(II), y conseguir la separación selectiva de An(III) y Ln(III).

Una vez encontradas las condiciones experimentales óptimas para la separación selectiva de An(III) y Ln(III) con **UAM-076**, éstas se aplicaron a la extracción con **TODGA**, **UAM-069** y **UAM-081** para comparar sus resultados. Los ensayos se realizaron en ausencia y en presencia de 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA y los resultados obtenidos se muestran de la Tabla 20 a la Tabla 23.

Debido a las condiciones de protección radiológica que aplican en las instalaciones radiactivas del CIEMAT sólo es posible manipular en ellas  $^{241}\text{Am}$  en concentración de trazas como representante de los An(III), sin embargo se tuvo la oportunidad de estudiar el comportamiento de  $^{244}\text{Cm}$  y  $^{243}\text{Cf}$  con **UAM-069** y **UAM-081** en los laboratorios del Dr. Giuseppe Modolo del FZJ (Jülich, Alemania).

<sup>229</sup> Zhang, A.; Wei, Y.; Hoshi, H.; Kumagai, M. Adsorption and Chromatographic Separation of Mo(VI) and Zr(IV) Ions from High Concentration Oxalic Acid Solution by a Macroporous Silica-Based Nnn'-N'-Tetraoctyl-3-Oxapentane-1,5-Diamide Polymeric Adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, (2004), 22(6), p.497.

Comparando los resultados obtenidos con **TODGA** (Tabla 20), **UAM-069** (Tabla 21), **UAM-076** (Tabla 22) y **UAM-081** (Tabla 23) hay que destacar que todos los An(III) y Ln(III) presentan elevados coeficientes de distribución en todas las condiciones ensayadas, por encima de 100 en el caso de los An(III) y entre 10 y valores mayores de 1000 en el de los Ln(III). Al igual que sucede en los ensayos de extracción con **UAM-076**, cuando se añaden ácido oxálico y HEDTA a la disolución acuosa del RLAA, se observa una disminución significativa del valor del coeficiente de distribución correspondiente a Zr(IV) y Pd(II). En el caso de Zr(IV), los valores del coeficiente de distribución son inferiores a 0.3 con **UAM-081** y a 0.2 con **TODGA**, **UAM-069** y **UAM-076**. En ausencia de HEDTA, el Pd(II) presenta un valor del coeficiente de distribución hasta un orden de magnitud mayor con **TODGA** que los valores obtenidos con las **bisDGA**. La adición de 0.05 M de HEDTA disminuye el coeficiente de distribución de Pd(II) hasta un valor de 0.4 con **TODGA** y 0.3 con **UAM-076** y **UAM-081** frente a un valor igual o inferior a 0.09 con **UAM-069**.

Para **TODGA** el coeficiente de distribución de Sr(II) tiene un valor de 4, mientras que para las **bisDGA** este valor es inferior a 0.2.

El resto de los elementos no se extraen significativamente con **TODGA** o con cualquiera de los tres ligandos **bisDGA** estudiados siendo los coeficientes de distribución inferiores a 0.01 para Ba(II), Fe(III), Cs(I), Rb(I), Rh(III), Sn(IV) y Te(IV), y entre 0.5 y 0.01 para Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Na(I), Ni(II) y Ru(III).

**Tabla 20.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en ausencia y presencia de agentes complejantes con **TODGA**

Disolución orgánica: [**TODGA**] = 0.2 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de **RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M**, HEDTA (0 M y 0.05 M) y ácido oxálico (0 M y 0.2 M) trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

Elementos	0 M HEDTA 0 M ácido oxálico	0.05 M HEDTA 0.2 M ácido oxálico
<b>Am(III)</b>	~ 800	
<b>Y(III), La(III), Ln(III)</b>	20 - 1000	
<b>Zr(IV)</b>	350	1.43
<b>Pd(II)</b>	20	0.40
<b>Sr(II)</b>	3.20	2.88
<b>Mo(IV)</b>	0.23	0.07
<b>Ag(I)</b>	4.4	0.01
<b>Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Na(I), Ni(II), Ru(III)</b>	0.01 - 0.50	
<b>Ba(II), Fe(III), Sb(III)</b>	≤ 0.01	
<b>Cs(I), Rb(I), Rh(IV), Se(IV), Sn(IV), Te(IV)</b>	≤ 0.001	

**Tabla 21.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en ausencia y presencia de agentes complejantes con **UAM-069**

Disolución orgánica: [UAM-069] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de **RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M**, HEDTA (0 M y 0.05 M) y ácido oxálico (0 M y 0.2 M) trazada con <sup>244</sup>Cm, <sup>252</sup>Cf, <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-9</sup> M, 10<sup>-10</sup> M, 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

Elementos	0 M HEDTA 0 M ácido oxálico	0.05 M HEDTA 0.2 M ácido oxálico
Am(III), Cm(III), Cf(III)	100 - 1000	
Y(III), La(III), Ln(III)	15 - 1000	
Zr(IV)	133	0.20
Pd(II)	2.50	0.09
Sr(II)	0.27	0.27
Mo(IV)	0.12	0.14
Ag(I)	37	0.01
Ru(III)	0.25	0.29
Cd(II), Sb(III)	0.01 - 0.10	
Rb(I), Ba(II), Rh(IV), Sn(IV)	≤ 0.01	
Cs(I), Te(IV)	≤ 0.001	

**Tabla 22.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en ausencia y presencia de agentes complejantes con **UAM-076**

Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de **RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M**, HEDTA (0 M y 0.05 M) y ácido oxálico (0 M y 0.2 M) trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

Elementos	0 M HEDTA 0 M ácido oxálico	0.05 M HEDTA 0.2 M ácido oxálico
Am(III)	~ 800	
Y(III), La(III), Ln(III)	100 - 1000	
Zr(IV)	188	0.16
Pd(II)	1.94	0.08
Sr(II)	0.89	0.91
Mo(IV)	0.06	0.06
Ag(I)	0.02	0.08
Ba(II), Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Fe(III), Na(I), Ni(II), Ru(III), Sb(III), Se(IV), Sn(IV)	0.01 - 0.10	0.06
Cs(I), Rb(I), Rh(IV), Te(IV)	≤ 0.001	

**Tabla 23.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en ausencia y presencia de agentes complejantes con **UAM-081**

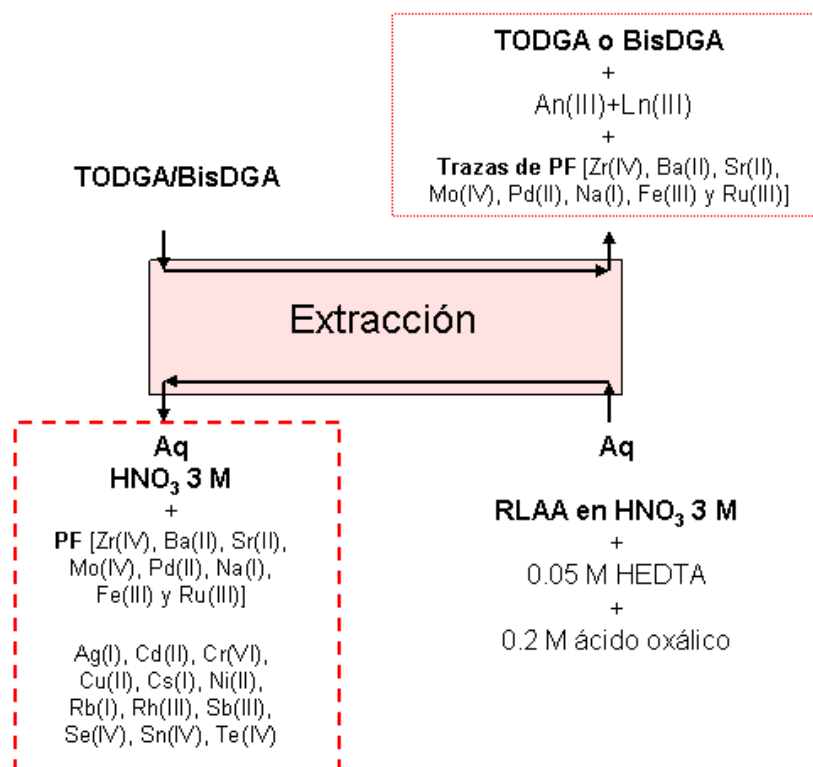
Disolución orgánica: [**UAM-081**] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de **RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M**, HEDTA (0 M y 0.05 M) y ácido oxálico (0 M y 0.2 M) trazada con <sup>244</sup>Cm, <sup>252</sup>Cf, <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-9</sup> M, 10<sup>-10</sup> M, 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

Elementos	0 M HEDTA 0 M ácido oxálico	0.05 M HEDTA 0.2 M ácido oxálico
<b>Am(III), Cm(III), Cf(III)</b>	50 - 1000	
<b>Y(III), La(III), Ln(III)</b>	10 - 800	
<b>Zr(IV)</b>	9.10	0.29
<b>Pd(II)</b>	1.70	0.30
<b>Sr(II)</b>	0.03	0.20
<b>Mo(IV)</b>	0.09	0.09
<b>Ag(I)</b>	5.80	0.19
<b>Ru(III)</b>	0.24	0.21
<b>Cd(II), Cr(VI), Cu(II), Ni(II)</b>	0.01 - 0.10	
<b>Ba(II), Cs(I), Fe(III), Rb(I), Rh(III)</b>	≤ 0.01	

En resumen, los resultados obtenidos indican que las **bisDGA** poseen propiedades de extracción similares a **TODGA** en las mismas condiciones experimentales, presentando elevada selectividad hacia los An(III) y Ln(III), si bien presentan algunas ventajas frente a **TODGA**. Como se ha indicado anteriormente, en las mismas condiciones experimentales los valores de los coeficientes de distribución para Sr(II) que presenta **TODGA** son mayores que los obtenidos con las **bisDGA**. Esta es una ventaja importante de los compuestos **bisDGA**, pues evita la necesidad de adicionar más etapas al proceso de extracción para eliminar la interferencia debida a la extracción de Sr(II), que complicaría el diseño final del diagrama de flujo del proceso de extracción industrial.<sup>198</sup>

Los resultados obtenidos hasta el momento sobre la extracción de An(III), Ln(III) y el resto de elementos presentes en el RLAA con **TODGA** y con las **bisDGA**: **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en las condiciones experimentales detalladas en este apartado, se muestran a modo de esquema en la Figura 74.



Disolución orgánica: [TODGA] = 0.2 M o [BisDGA] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M, 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA.

**Figura 74.-** Esquema del proceso de extracción con **TODGA** y **bisDGA**

#### 5.2.2.2. Influencia de la acidez de la fase acuosa en la selectividad de extracción de An(III) y Ln(III)

En el apartado de estudio de propiedades básicas de extracción (apartado 5.1.3.) se estudió la variación de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) con la concentración de ácido nítrico de la disolución acuosa. En este apartado se realiza un estudio similar pero en presencia de los demás elementos presentes en la disolución de RLAA, para conocer la evolución de sus coeficientes de distribución.

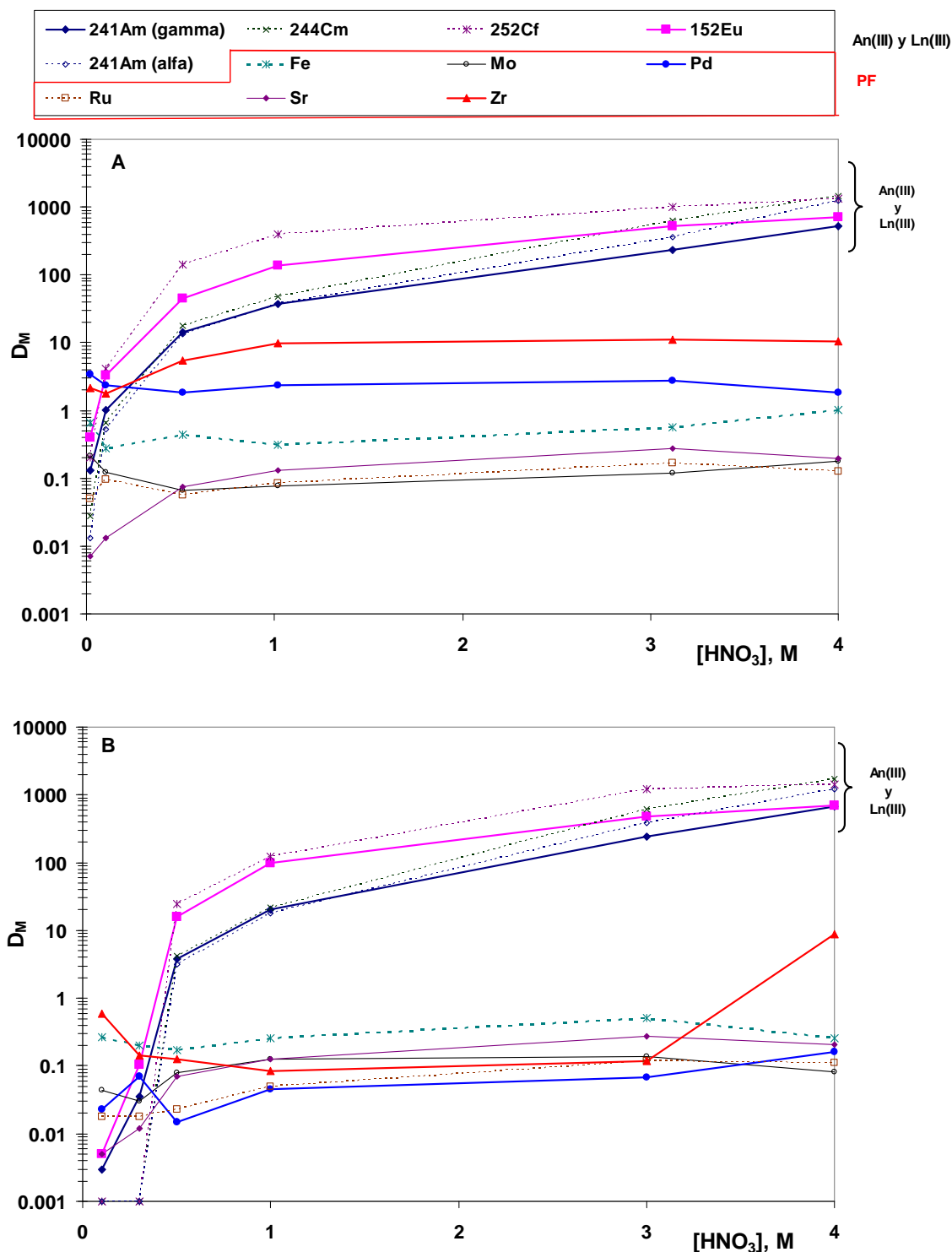
Para ello se prepararon disoluciones orgánicas 0.1 M de **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol y disoluciones acuosas de 10<sub>%vol</sub> de RLAA en diferentes concentraciones de HNO<sub>3</sub> entre 0.1 M y 4 M, en ausencia y en presencia de 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA, siguiendo los procedimientos descritos en los apartados 3.3.1. y 3.3.2.4., respectivamente. La evaluación de la capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III) se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.3. La concentración de ácido nítrico en el equilibrio de extracción se determinó en ambas disoluciones mediante valoración potenciométrica, siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 3.3.11. de la parte experimental.

En este estudio se han considerado únicamente los elementos An(III), Ln(III, IV) y los elementos descritos en el apartado anterior como mayoritarios en la disolución de RLAA, estos son: Zr(IV), Pd(II), Ba(II), Na(I), Ru(III), Fe(III), Mo(IV), Sr(II) y Cs(I) (Tabla 4 del apartado 3.3.2.4.). Las diferencias encontradas en los valores de los coeficientes de distribución de <sup>152</sup>Eu(III) y Eu(III) estable son debidas a las diferencias de concentración en las que se encuentran ambos isótopos y a los errores asociados a las técnicas instrumentales utilizadas para su determinación, por espectrometría gamma e ICP-MS, respectivamente.

Cuando no se adicionan agentes complejantes a la disolución acuosa (Figura 75A, Figura 76A y Figura 77A) se observa que los coeficientes de distribución de An(III) y Ln(III) aumentan con la concentración de ácido nítrico, como se puso de manifiesto en el apartado 5.1.3. de propiedades básicas de extracción, así como los correspondientes a Zr(IV) y Pd(II), mientras que los valores de los coeficientes de distribución del resto de los elementos se mantienen prácticamente constantes en todo el intervalo de concentración de ácido nítrico considerado.

En la Figura 75B, Figura 76B y Figura 77B se muestran los coeficientes de distribución obtenidos en presencia de 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA, con **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, respectivamente. Se observa que se suprime la extracción de Zr(IV) y Pd(II) en el intervalo de concentración de ácido nítrico entre 0.1 M y 3 M. A concentraciones superiores de ácido nítrico el coeficiente de distribución de Zr(IV) aumenta en todos los casos debido a la descomposición del ácido oxálico.<sup>229</sup> En el caso de los tres compuestos **bisDGA**, los valores de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) estuvieron por encima de 17 cuando se emplean disoluciones acuosas de concentraciones de ácido nítrico mayores de 1 M. Los valores correspondientes a dichas figuras, y a los

elementos minoritarios en el caso de **UAM-076**, se recogen de la Tabla 41 a la Tabla 46 del ANEXO II.

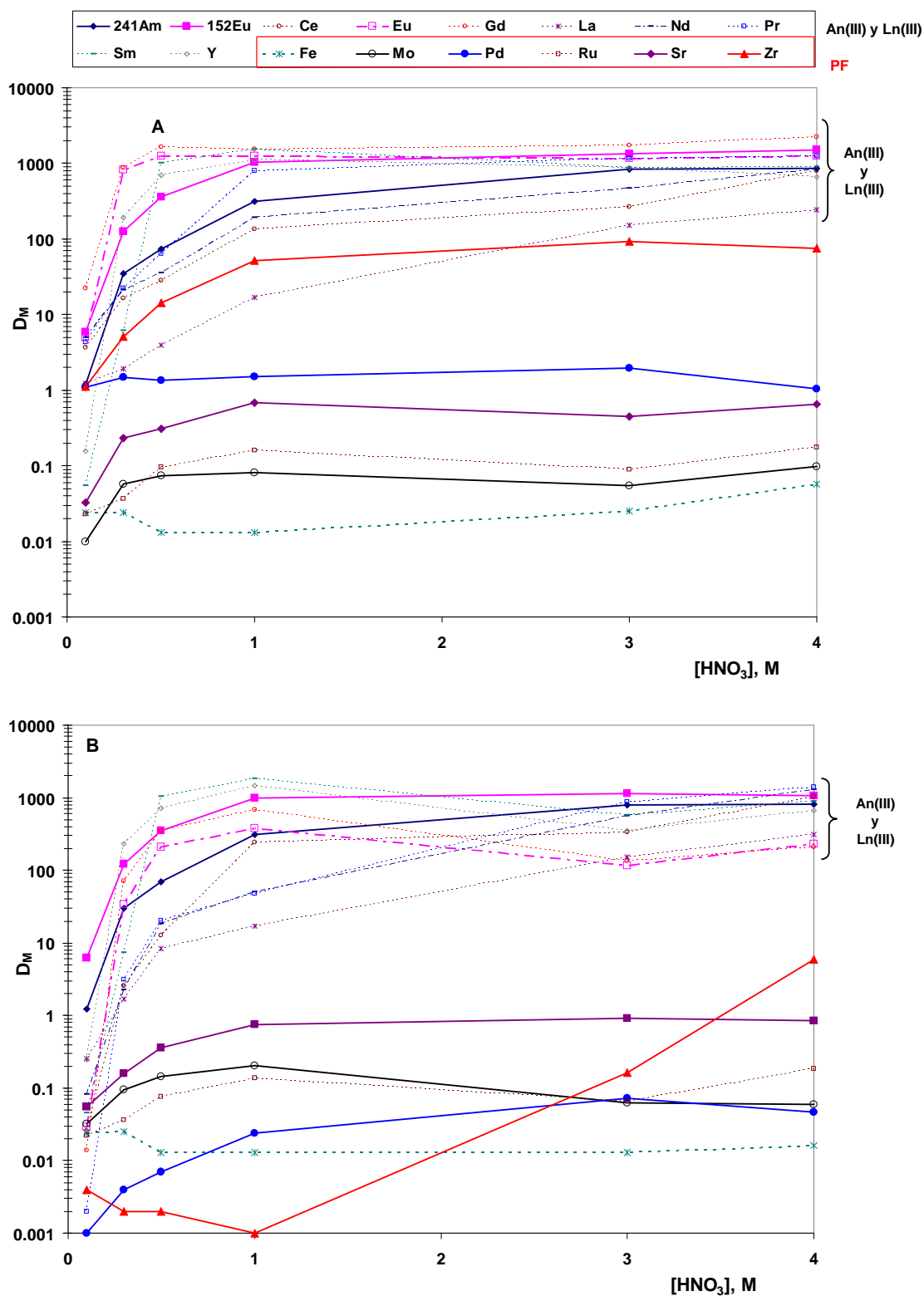


Disolución orgánica: [UAM-069] = 0.1 M en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10 $_{\text{vol}}$  de disolución simulada de RLAA en diferentes concentraciones de  $\text{HNO}_3$  (0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 1 M, 3 M y 4 M), trazada con  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{252}\text{Cf}$ ,  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-10}$  M,  $10^{-9}$  M,  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

**A)** Sin agentes complejantes, **B)** Con 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA.

**Figura 75.- Extracción de An(III), Ln(III) y otros elementos presentes en la disolución simulada de RLAA a diferentes concentraciones de  $\text{HNO}_3$  con UAM-069**



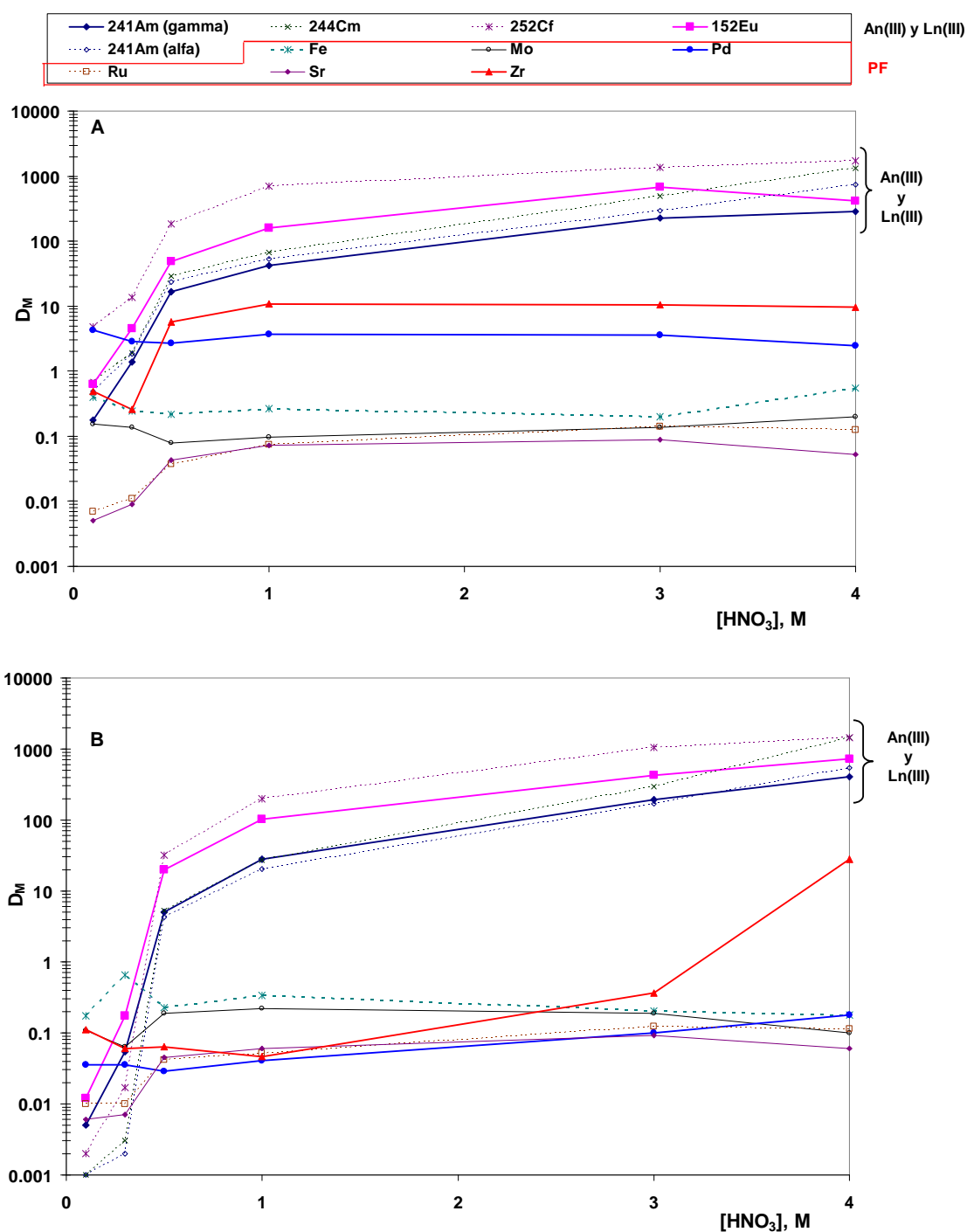
Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>vol</sub> de disolución simulada de RLAA en diferentes concentraciones de  $HNO_3$  (0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 1 M, 3 M y 4 M), trazada con  $^{241}Am$  y  $^{152}Eu$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

A) Sin agentes complejantes, B) Con 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA.

**Figura 76.-** Extracción de An(III), Ln(III) y otros elementos presentes en la disolución simulada de RLAA a diferentes concentraciones de  $HNO_3$  con **UAM-076**





Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 10<sub>%vol</sub> de disolución simulada de RLAA en diferentes concentraciones de  $\text{HNO}_3$  (0.1 M, 0.3 M, 0.5 M, 1 M, 3 M y 4 M), trazada con  $^{244}\text{Cm}$ ,  $^{252}\text{Cf}$ ,  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-10}$  M,  $10^{-9}$  M,  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

**A)** Sin agentes complejantes, **B)** Con 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA.

**Figura 77.-** Extracción de An(III), Ln(III) y otros elementos presentes en la disolución simulada de RLAA a diferentes concentraciones de  $\text{HNO}_3$  con UAM-081

### 5.2.3. Estudio de re-extracción

Aunque en el apartado anterior se han establecido las condiciones experimentales adecuados para la extracción de An(III) y Ln(III) en presencia de los demás elementos presentes en el RLAA, la concentración de algunos de ellos es tan elevada que trazas de los mismos pueden pasar a la disolución orgánica, contaminándola. Por ello es necesario establecer las condiciones experimentales necesarias para llevar a cabo una etapa de lavado de la fase orgánica que elimine las trazas de los elementos contaminantes, principalmente Zr(IV), Pd(II), Sr(II), Ru(III), Mo(IV) y Fe(III).

En general, en los procesos de separación industrial, tal y como se muestra en el esquema del proceso DIAMEX de la Figura 14, se introduce entre las etapas de extracción y las de re-extracción varias etapas de lavado utilizando una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  1 M, que es suficientemente alta para que los An(III) y Ln(III) permanezcan en la disolución orgánica, teniendo como objetivo limpiar la disolución orgánica para conseguir una disolución acuosa de An(III) y Ln(III) lo más pura posible.

Como se ha indicado anteriormente, el proceso de re-extracción, cuyo esquema se muestra en la Figura 78, consiste en recuperar los An(III) y Ln(III) extraídos en la etapa de extracción para separarlos posteriormente entre sí, mediante el proceso SANEX. El experimento se diseñó en etapas para simular un proceso industrial. Después de una etapa de extracción de 15 minutos, la disolución orgánica cargada con An(III) y Ln(III) se pone en contacto con una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  1 M, simulando una etapa de lavado y a continuación se llevan a cabo sucesivas etapas de re-extracción de An(III) y Ln(III) utilizando disoluciones de  $\text{HNO}_3$  0.01 M hasta conseguir una recuperación completa de los mismos.

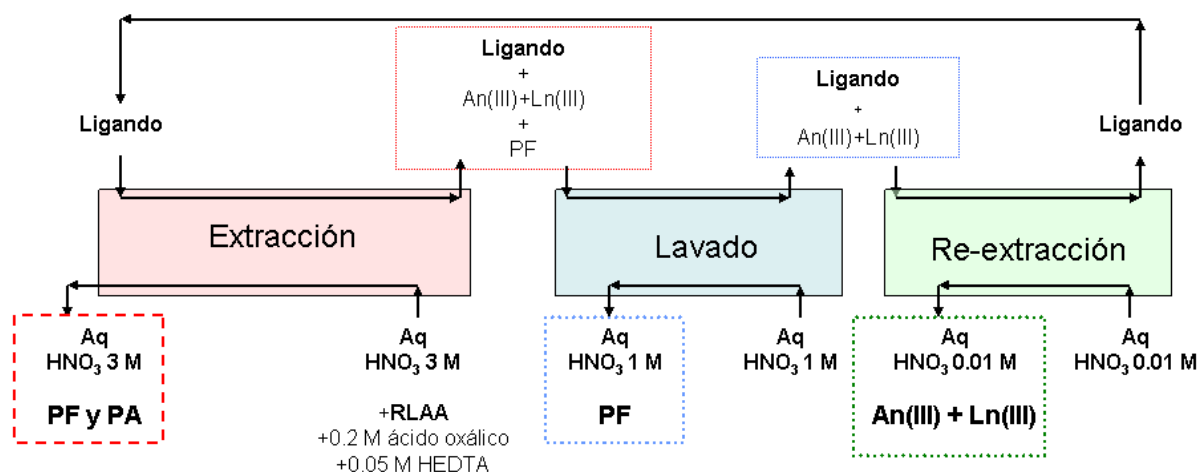


Figura 78.- Esquema general del proceso de extracción

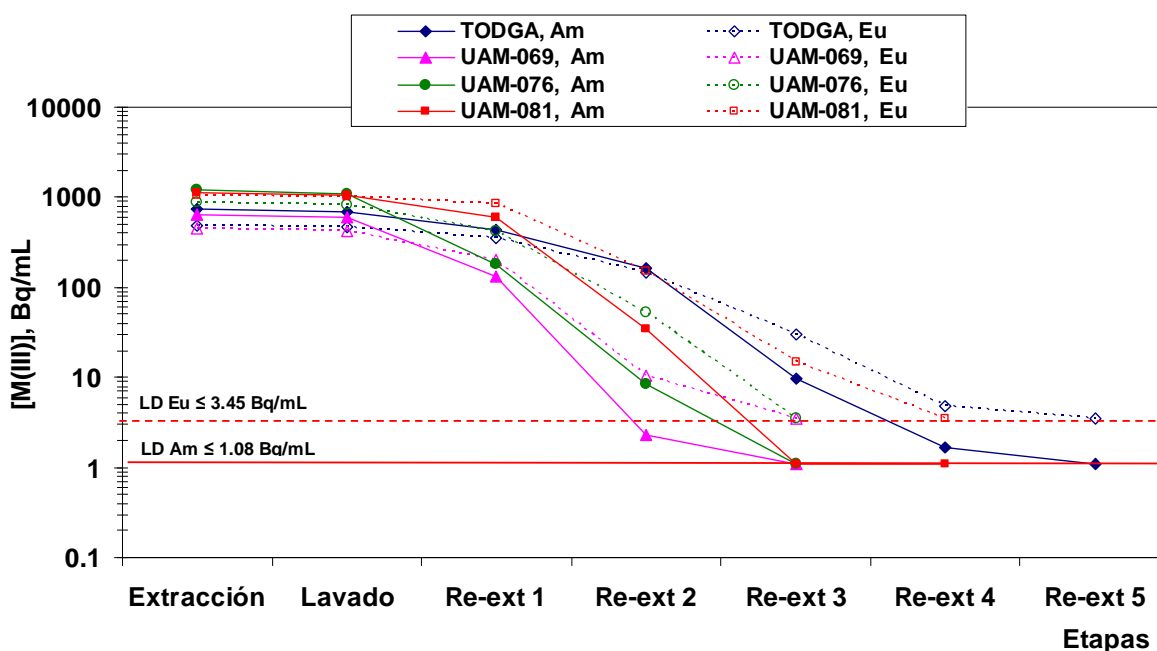
Para realizar el estudio de las etapas de re-extracción se consideraron tres supuestos experimentales de disoluciones orgánicas cargadas con Am(III) y Eu(III):

- Extracción de Am(III) y Eu(III) en concentración de trazas (1000 Bq/mL que equivalen aproximadamente a  $10^{-8}$  M Am(III) y  $10^{-10}$  M Eu(III)).
- Extracción de Am(III) y Eu(III) en concentración de trazas (1000 Bq/mL que equivalen aproximadamente a  $10^{-8}$  M Am(III) y  $10^{-10}$  M Eu(III)) además de simular la cantidad total de An(III) y Ln(III) presentes en la disolución real con Eu(III) ( $[An(III) + Ln(III)] \sim 0.017$  M).
- Extracción de Am(III) y Eu(III) en concentración de trazas (1000 Bq/mL que equivalen aproximadamente a  $10^{-8}$  M Am(III) y  $10^{-10}$  M Eu(III)) desde una disolución simulada de RLAA para conocer el comportamiento de los ligandos frente a los demás elementos presentes en el RLAA.

### 5.2.3.1. Estudio de re-extracción de Am(III) y Eu(III) en concentración de trazas

Para el estudio de la re-extracción de Am(III) y Eu(III) en concentración de trazas se utilizaron disoluciones acuosas de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente) en  $\text{HNO}_3$  3 M y disoluciones 0.2 M de **TODGA** y 0.1 M de las **bisDGA**: **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol, preparadas siguiendo los procedimientos descritos en los apartados 3.3.2.2. y 3.3.1., respectivamente. Con estas disoluciones se realizaron los ensayos de extracción de Am(III) y Eu(III) de acuerdo al procedimiento del apartado 3.3.3. de la parte experimental.

En la Figura 79 se muestra la variación de la concentración de Am(III) y Eu(III), en Bq/mL en la fase orgánica después de la etapa de extracción, de la etapa de lavado y de cada una de las etapas del proceso de re-extracción. Comparando el número de etapas de re-extracción necesarias para recuperar más del 99.5% de Am(III) y Eu(III), se observa que en el caso de **UAM-069** y **UAM-076** se necesitan sólo 3 etapas de contacto de la disolución orgánica con una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  0.01 M, mientras que en el caso de **UAM-081** y **TODGA** se necesitan un mínimo de 4 etapas.



Disolución orgánica: [**TODGA**] = 0.2 M y [**bisDGA**] = 0.1 M en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: etapa de extracción, [ $\text{HNO}_3$ ] = 3.0 M trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente) (15 min). Etapa de lavado: [ $\text{HNO}_3$ ] = 1.0 M (5 min).

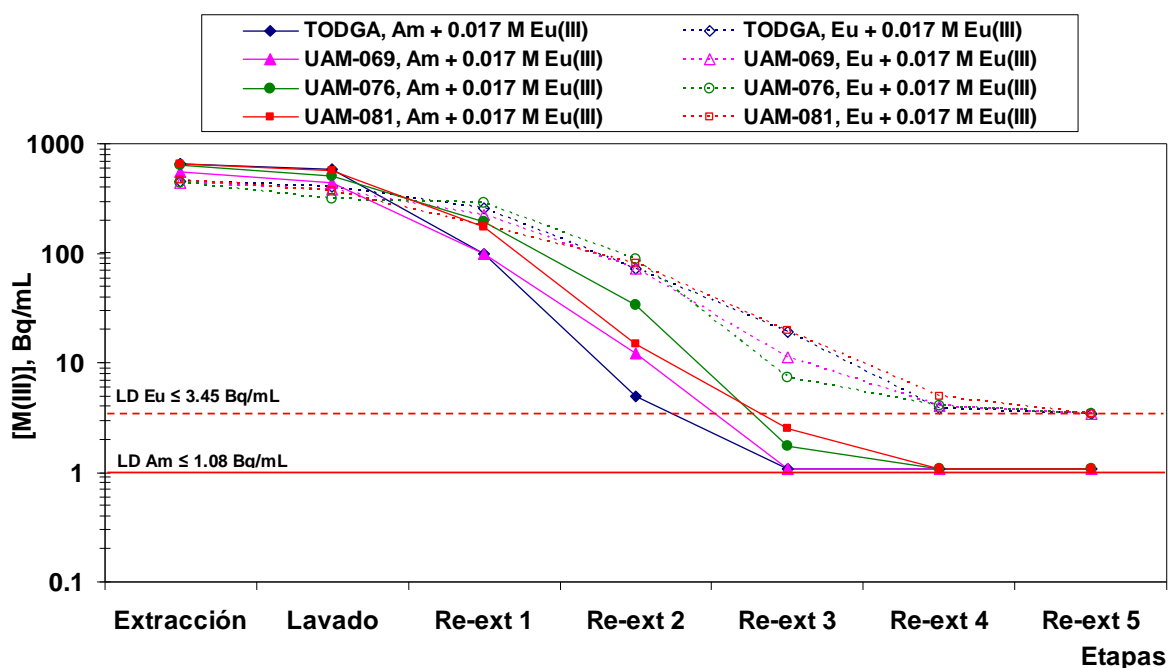
Etapa de re-extracción: [ $\text{HNO}_3$ ] = 0.01 M (10 min).

**Figura 79.-** Perfil de concentración de Am(III) y Eu(III) en concentración de trazas en la fase orgánica en las distintas etapas del proceso de extracción con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**

### 5.2.3.2. Estudio de re-extracción de Am(III) y Eu(III) simulando la cantidad total de Am(III) y Ln(III) con Eu(III)

Para estudiar la re-extracción de Am(III) y Eu(III) en las condiciones de concentración total de Am(III) y Ln(III) presente en el RLAA, ésta se simula con Eu(III) estable. Para ello se prepararon disoluciones acuosas de Eu(III) 0.017 M trazadas con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$ , en  $\text{HNO}_3$  3 M y disoluciones 0.2 M de **TODGA** y 0.1 M de las **bisDGA**: **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol, siguiendo los procedimientos descritos en los apartados 3.3.2.3. y 3.3.1., respectivamente, con las que se realizaron los ensayos de extracción de Am(III) y Eu(III), de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.3.3. de la parte experimental.

En la Figura 80 se muestra la variación de la concentración de Am(III) y Eu(III), en Bq/mL, en la fase orgánica después de la etapa de extracción, de la etapa de lavado y de cada una de las etapas del proceso de re-extracción. Se observa un comportamiento similar, con los cuatro compuestos estudiados, al encontrado en el apartado anterior en el que Am(III) y Eu(III) están en concentración de trazas. Comparando el número de etapas necesarias para recuperar más del 99.5% de Am(III) y Eu(III), se observa que tanto **TODGA** como las tres **bisDGA**: **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, necesitan entre 4 y 5 etapas de contacto con  $\text{HNO}_3$  0.01 M.



Disolución orgánica: [**TODGA**] = 0.2 M y [**bisDGA**] = 0.1 M en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol.

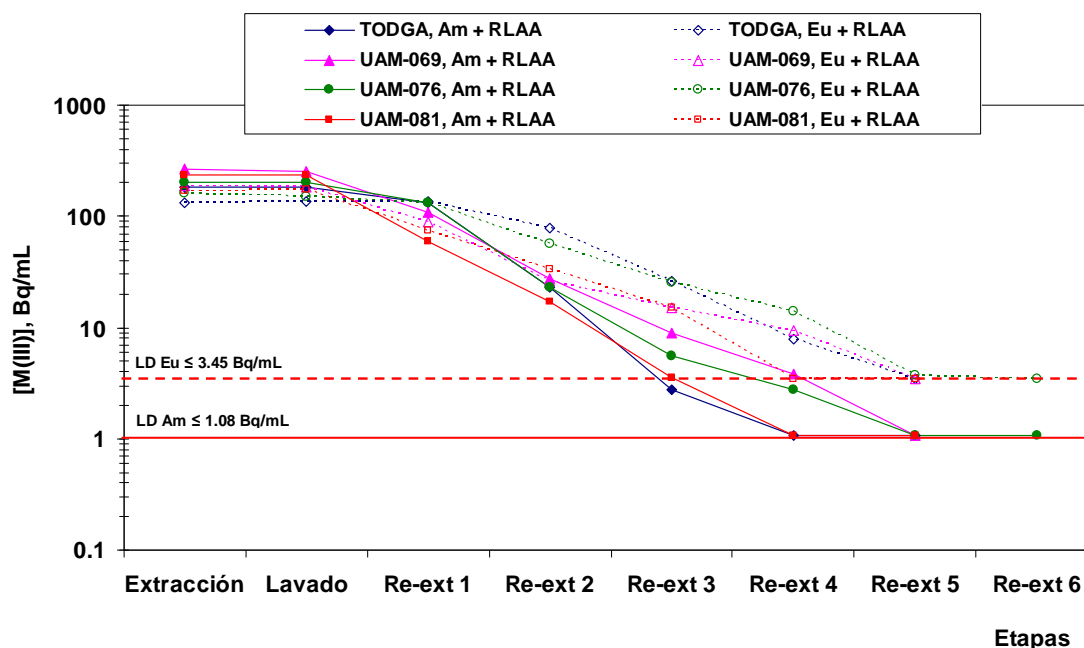
Disolución acuosa: etapa de extracción, [ $\text{HNO}_3$ ] = 3.0 M con 0.017 M de Eu(III) además de trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente) (15 min).

Etapas de lavado: [ $\text{HNO}_3$ ] = 1.0 M (5 min). Etapas de re-extracción: [ $\text{HNO}_3$ ] = 0.01 M (10 min).

**Figura 80.**- Perfil de concentración de Am(III) y Eu(III) en la fase orgánica en presencia de 0.017 M de Eu(III) en las distintas etapas del proceso de extracción con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**

### 5.2.3.3. Estudio de re-extracción de Am(III) y Eu(III) en presencia de disolución simulada de RLAA

Para estudiar la re-extracción de Am(III) y Eu(III) de la disolución orgánica resultante de su extracción en presencia de los demás elementos presentes en la disolución simulada de RLAA, se prepararon disoluciones acuosas de RLAA adicionándole 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA en  $\text{HNO}_3$  3 M y disoluciones orgánicas 0.2 M de **TODGA** y 0.1 M de las **bisDGA**: **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol siguiendo los procedimientos descritos en los apartados 3.3.2.4. y 3.3.1., respectivamente, con las que se realizaron los ensayos de extracción de Am(III) y Eu(III) de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 3.3.3. de la parte experimental.



Disolución orgánica: [**TODGA**] = 0.2 M y [**bisDGA**] = 0.1 M en (95:5) $_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: etapa de extracción, [ $\text{HNO}_3$ ] = 3.0 M con 10 $_{\text{vol}}$  de RLAA además de trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente) (15 min).

Etapa de lavado: [ $\text{HNO}_3$ ] = 1.0 M (5 min). Etapa de re-extracción: [ $\text{HNO}_3$ ] = 0.01 M (10 min).

**Figura 81.-** Perfil de concentración de Am(III) y Eu(III) en la fase orgánica en presencia de disolución simulada de RLAA, en las distintas etapas del proceso de extracción con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**

En la Figura 81 se observa que la extracción inicial de Am(III) y Eu(III) con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** es inferior a la obtenida en los casos anteriores (Figura 79 y Figura 80) por la presencia de los demás elementos que compiten con Am(III) y Eu(III) en la extracción. Para todos los compuestos fueron necesarias al menos 5 etapas de re-extracción para conseguir recuperar más del 99.5% de Am(III) y Eu(III).

Se puede concluir que en los tres estudios se observa un comportamiento similar de los cuatro compuestos con ligeras variaciones en el número de etapas necesarias para la recuperación del 99.5% de Am(III) y Eu(III) debidas a las diferencias de concentración de los elementos en cada estudio y a los errores asociados a la determinación de la concentración de  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  en los valores cercanos al LD.

#### 5.2.3.4. Evolución de la concentración de los elementos presentes en el RLAA durante las etapas de re-extracción

En el estudio de extracción de los elementos presentes en el RLAA empleando disoluciones acuosas de diferente acidez (apartado 5.2.2.2.) se puso de manifiesto que los valores de los coeficientes de distribución de los elementos Ag(I), Ba(II), Cd(II), Fe(III), Na(I), Ru(III) y Sn(IV) son menores de 0.1 en todo el intervalo de concentraciones de ácido nítrico considerado, en presencia de 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA, y los elementos Cs(I), Cu(II), Cr(VI), Ni(II), Rb(I), Rh(III), Sb(III), Se(IV) y Te(IV) no son extraídos en ningún caso.

En este apartado se estudia la evolución de la concentración de los elementos extraídos con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, en las distintas etapas del proceso de re-extracción, incluyendo la etapa de lavado de la disolución orgánica con HNO<sub>3</sub> 1 M. Por lo anteriormente expuesto los elementos Ag(I), Ba(II), Cd(II), Fe(III), Na(I), Ru(III), Sn(IV), Cs(I), Cu(II), Cr(VI), Ni(II), Rb(I), Rh(III), Sb(III), Se(IV) y Te(IV) no han sido tenidos en cuenta en este estudio, ya que sus concentraciones en la disolución orgánica están por debajo del límite de determinación (LD) de la técnica analítica utilizada (ICP-MS).

De la Tabla 24 a la Tabla 27, se muestran las concentraciones de los elementos que han sido extraídos por **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, en las disoluciones orgánica y acuosa después de la extracción y en cada una de las disoluciones acuosas obtenidas después de las etapas de lavado y de re-extracción. En la disolución orgánica final y en la última disolución acuosa después de 6 etapas de re-extracción con HNO<sub>3</sub> 0.01 M, el valor de la concentración de todos los elementos es inferior al LD.





**Tabla 25.-** Concentración en mol/L, Bq/mL y mg/L de HNO<sub>3</sub> y de los elementos presentes en la disolución simulada de RLAA extraídos por **UAM-069** en cada una de las etapas del proceso de separación

Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-069** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 0.2 M ácido oxálico, 0.05 M HEDTA y RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M además de trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

(\*) La concentración de Fe(III) y Na(I) fue determinada por ICP-OES e ICP-AAS respectivamente, según se describe en el apartado 3.1.6. de la parte experimental.

	Elemento	[RLAA] inicial	[M] <sub>org</sub> Extracción	[M] <sub>Aq</sub> Extracción	[M] <sub>Aq</sub> Lavado	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 1	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 2	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 3	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 4	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 5	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 6	Σ[M] <sub>Aq</sub> Lavado +re-ext
M (mol/L)	[HNO <sub>3</sub> ]		3.11	-	1.10	0.094	0.032	0.012	0.010	0.010	0.010	-
Bq/mL	<sup>241</sup> Am	190	204	≤ 3.5	≤ 1.1	56.4	98.9	38.5	4.30	1.60	≤ 1.1	202
	<sup>152</sup> Eu	140	150	≤ 3.5	≤ 3.5	28.0	59.9	39.0	13.2	4.10	≤ 3.5	151
mg/L	Ce	155	145	≤ 0.50	≤ 0.50	22.1	60.5	45.5	11.4	≤ 0.50	≤ 0.50	140
	Eu	9.50	9.90	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	2.10	3.10	3.30	1.10	≤ 0.50	9.60
	Gd	45.0	43.0	≤ 0.50	0.70	8.00	17.8	12.1	2.00	≤ 0.50	≤ 0.50	40.6
	La	88.5	67.0	16.0	8.80	18.0	17.0	7.20	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0	51.0
	Pr	231	227	≤ 0.50	≤ 0.50	103	71.0	38.0	9.20	≤ 0.50	≤ 0.50	222
	Nd	63.0	68.0	≤ 0.50	1.70	7.0	25.5	21.1	6.00	≤ 0.50	≤ 0.50	61.3
	Sm	41.1	30.0	≤ 0.50	≤ 0.50	2.30	5.80	12.5	9.20	1.60	≤ 0.50	31.4
	Y	35.0	32.0	≤ 0.50	≤ 0.50	17.2	16.0	1.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	34.7
	Ba	111	10.0	103	5.60	2.60	0.70	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	8.90
	Mo	248	6.50	245	5.20	1.40	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	6.60
	Pd	38.0	3.30	36.0	2.50	1.10	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	3.60
	Ru	164	8.10	150	6.30	1.00	0.60	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	8.40
	Sr	63.0	6.40	52.0	3.5	1.10	0.70	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	5.30
	Zr	297	44.6	260	35.0	2.80	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	37.8
	Fe(*)	750	360	410	320	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	320
	Na(*)	750	620	150	550	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	550

**Tabla 26.-** Concentración en mol/L, Bq/mL y mg/L de HNO<sub>3</sub> y de los elementos presentes en la disolución simulada de RLAA extraídos por **UAM-076** en cada una de las etapas del proceso de separación

Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-076** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 0.2 M ácido oxálico, 0.05 M HEDTA y RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M además de trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

(\*) La concentración de Fe(III) y Na(I) fue determinada por ICP-OES e ICP-AAS respectivamente, según se describe en el apartado 3.1.6. de la parte experimental.

	Elemento	[RLAA] inicial	[M] <sub>org</sub> Extracción	[M] <sub>Aq</sub> Extracción	[M] <sub>Aq</sub> Lavado	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 1	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 2	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 3	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 4	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 5	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 6	Σ[M] <sub>Aq</sub> Lavado +re-ext
M (mol/L)	[HNO <sub>3</sub> ]		3.11	-	1.22	0.080	0.015	0.011	0.009	0.010	0.010	-
Bq/mL	<sup>241</sup> Am	190	204	≤ 1.1	≤ 1.1	81.0	104	23.1	2.30	≤ 1.1	≤ 1.1	200
	<sup>152</sup> Eu	140	142	≤ 3.5	≤ 3.5	18.2	65.9	33.8	19.5	6.60	≤ 3.5	144
	Ce	155	143	≤ 0.50	≤ 0.50	22.2	59.0	47.0	12.0	≤ 0.50	≤ 0.50	140
	Eu	9.50	9.40	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	1.70	2.30	2.30	1.00	≤ 0.50	8.30
	Gd	45.0	49.0	≤ 0.50	≤ 0.50	4.50	15.6	15.8	7.00	0.80	≤ 0.50	43.7
	La	88.5	76.4	11.3	≤ 0.50	19.0	29.0	23.0	3.20	≤ 2.0	≤ 2.0	76.3
	Pr	231	236	≤ 0.50	≤ 0.50	46.0	122	52.2	12.3	≤ 0.50	≤ 0.50	232
	Nd	63.0	63.0	≤ 0.50	≤ 0.50	8.20	27.0	21.0	7.70	≤ 0.50	≤ 0.50	63.9
	Sm	41.1	38.0	≤ 0.50	≤ 0.50	1.10	8.90	15.2	8.60	1.60	≤ 0.50	35.9
	Y	35.0	33.0	≤ 0.50	≤ 0.50	2.40	11.7	11.1	3.90	0.90	≤ 0.50	28.1
mg/L	Ba	111	2.80	114	2.60	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	2.60
	Mo	248	32.0	215	20.0	5.20	1.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	26.7
	Pd	38.0	9.10	28.0	8.10	1.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	9.60
	Ru	164	18.0	152	10.9	2.80	1.20	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	14.9
	Sr	63.0	9.30	59.0	6.10	1.90	0.70	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	8.70
	Zr	297	18.0	276	16.0	1.10	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	17.1
	Fe(*)	750	140	620	110	50.0	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	160
	Na(*)	750	610	140	600	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	600

**Tabla 27.-** Concentración en mol/L, Bq/mL y mg/L de HNO<sub>3</sub> y de los elementos presentes en la disolución simulada de RLAA extraídos por **UAM-081** en cada una de las etapas del proceso de separación

Disolución orgánica: 0.1 M de **UAM-081** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: 0.2 M ácido oxálico, 0.05 M HEDTA y RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M además de trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

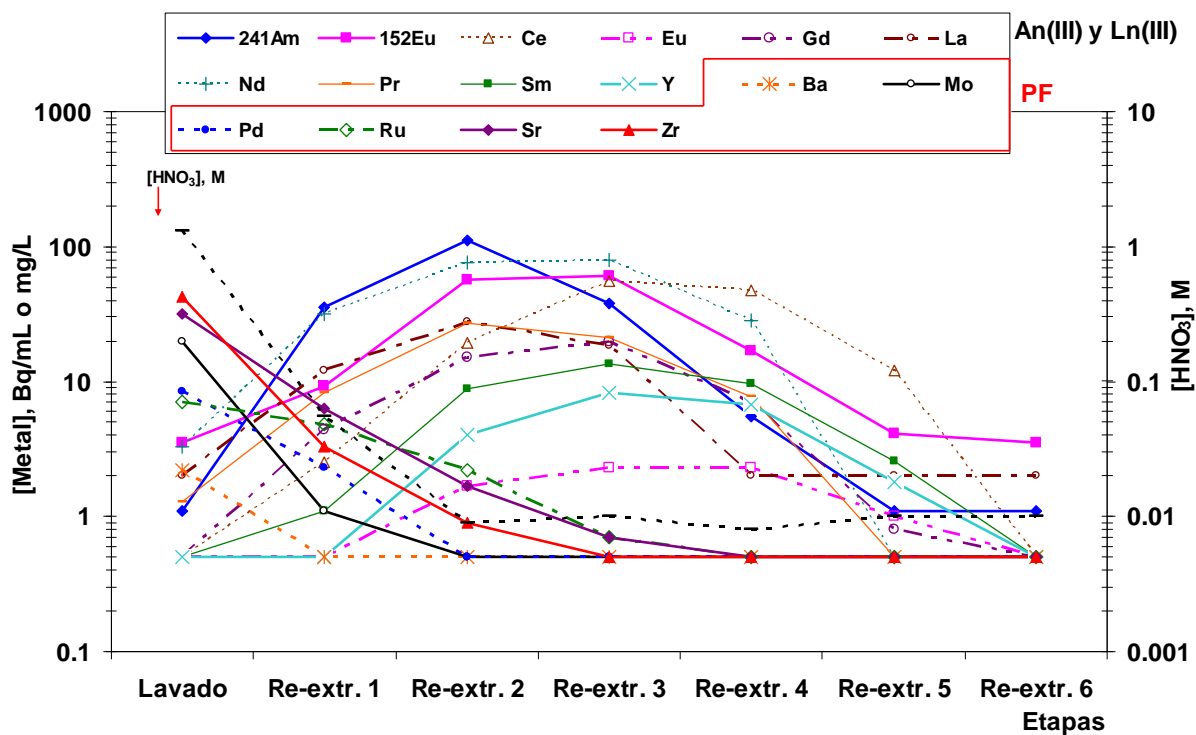
(\*) La concentración de Fe(III) y Na(I) fue determinada por ICP-OES e ICP-AAS respectivamente, según se describe en el apartado 3.1.6. de la parte experimental.

	Elemento	[RLAA] inicial	[M] <sub>org</sub> Extracción	[M] <sub>Aq</sub> Extracción	[M] <sub>Aq</sub> Lavado	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 1	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 2	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 3	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 4	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 5	[M] <sub>Aq</sub> Re-ext 6	Σ[M] <sub>Aq</sub> Lavado +re-ext
M (mol/L)	[HNO <sub>3</sub> ]		3.11	-	1.52	0.162	0.027	0.012	0.011	0.010	0.010	-
Bq/mL	<sup>241</sup> Am	190	195	≤ 1.1	≤ 1.1	27.1	105	55.2	2.40	≤ 1.1	≤ 1.1	189
	<sup>152</sup> Eu	140	139	≤ 3.5	≤ 3.5	18.3	60.5	42.5	4.40	≤ 3.5	≤ 3.5	140
mg/L	Ce	155	157	≤ 0.50	≤ 0.50	3.00	61.2	76.6	15.5	1.20	≤ 0.50	158
	Eu	9.50	9.50	≤ 0.50	≤ 0.50	1.10	5.60	3.00	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	9.70
	Gd	45.0	51.0	≤ 0.50	≤ 0.50	12.0	22.0	11.0	1.70	≤ 0.50	≤ 0.50	46.7
	La	88.5	81.0	5.7	≤ 2.0	29.0	40.0	13.0	≤ 2.0	≤ 2.0	≤ 2.0	82.0
	Pr	231	62.2	≤ 0.50	≤ 0.50	14.2	31.2	16.8	0.90	≤ 0.50	≤ 0.50	63.1
	Nd	63.0	236	≤ 0.50	≤ 0.50	68.0	110	50.0	6.00	0.90	≤ 0.50	235
	Sm	41.1	40.0	≤ 0.50	≤ 0.50	3.50	6.20	25.0	5.20	1.20	≤ 0.50	41.1
	Y	35.0	24.0	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	1.10	11.0	12.0	≤ 0.50	≤ 0.50	24.1
	Ba	111	6.10	109	3.80	1.50	0.70	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	6.00
	Mo	248	21.0	232	16.0	3.00	0.70	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	19.7
	Pd	38.0	9.90	32.5	8.20	0.90	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	9.10
	Ru	164	14.0	143	9.00	2.30	1.20	0.8	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	13.3
	Sr	63.0	5.20	57.0	3.3	1.30	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50	4.60
	Zr	297	66.0	230	1.30	9.30	22.0	17.0	5.10	1.90	≤ 0.50	54.7
	Fe(*)	750	40.0	710	40.0	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	≤ 30	40.0
	Na(*)	750	100	640	70.0	20	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	≤ 10	90.0

De la Figura 82 a la Figura 85 se muestra la variación de la concentración de los elementos de interés en la fase acuosa en cada una de las etapas del proceso de re-extracción, incluyendo la etapa de lavado, con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, respectivamente. Se analizó la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa en cada una de las etapas del estudio y se representa en cada figura correspondiente. Se observa como se elimina de la disolución orgánica la mayoría del ácido nítrico extraído mediante el lavado con  $\text{HNO}_3$  1 M y con las primeras etapas de re-extracción con  $\text{HNO}_3$  0.01 M, lo que explica que al menos sea necesaria una etapa para que comience la re-extracción de An(III) y Ln(III), de acuerdo a los resultados obtenidos en los apartados 5.1.3. y 5.2.2.2., donde se observó que la extracción de Am(III) y Eu(III), junto con los elementos presentes en el RLAA disminuye a concentraciones de ácido nítrico diluidas.

Por este motivo, cuando la disolución orgánica conteniendo los elementos provenientes de la etapa de extracción desde una fase acuosa de concentración  $\text{HNO}_3$  3 M se pone en contacto con una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  1 M se produce únicamente la re-extracción y lavado de los PF, no teniendo lugar la re-extracción de An(III) y Ln(III). Para que se produzca la re-extracción completa de Mo(IV), Pd(II), Ru(III), Sr(II) y Zr(IV), se requiere que la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa sea menor de 1 M y ésto ocurre entre la 1ª y 2ª etapa de re-extracción, excepto en el caso de **UAM-081** para Zr(IV) (Tabla 27 y Figura 85), donde se encuentra una elevada concentración de este elemento en la disolución orgánica incluso después de la 1ª etapa de re-extracción.

Se observa que la re-extracción de An(III) y Ln(III) empieza a tener lugar a partir de la 1ª etapa de re-extracción de forma gradual y sin pérdidas significativas durante las diferentes etapas de re-extracción, ya que se mantiene el balance de materia entre la cantidad inicial de cada elemento extraída y la cantidad total re-extraída, siendo posible la separación efectiva entre los PF y An(III) y Ln(III).

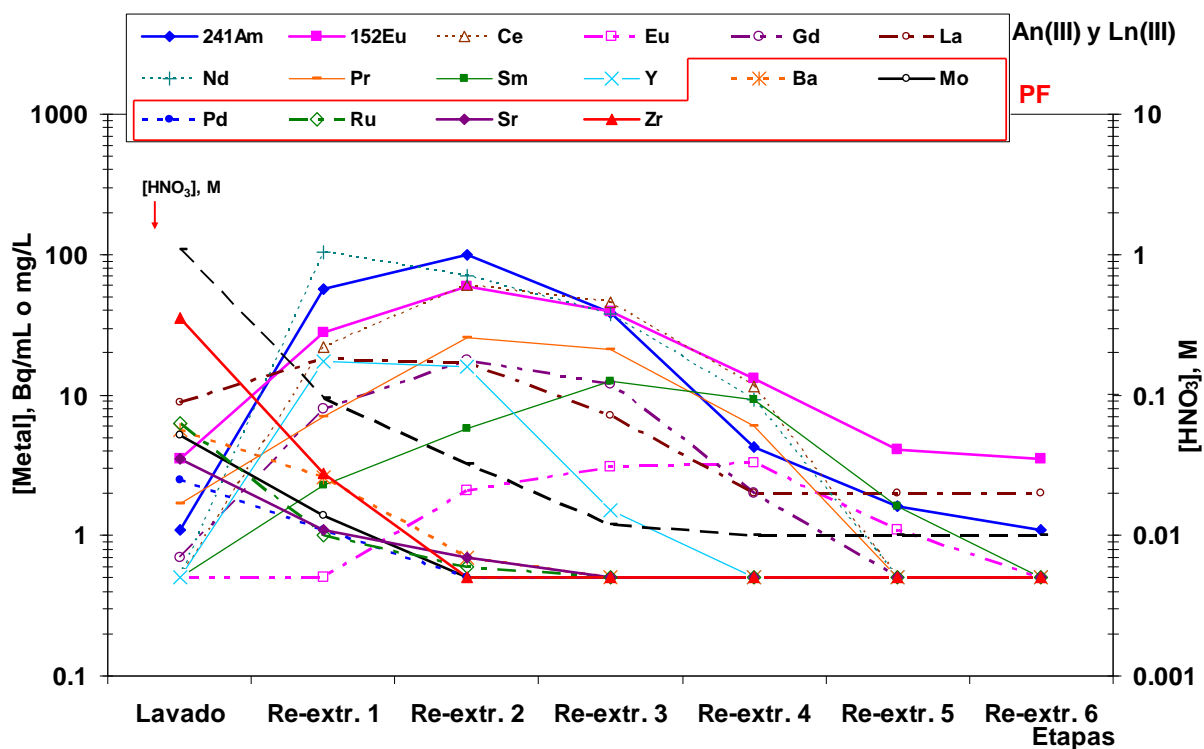


Disolución orgánica: [TODGA] = 0.2 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: etapa de extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 3.0 M con RLAA 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente) (15 min).

Etapas de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M (5 min). Etapas de re-extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 0.01 M (10 min).

**Figura 82.-** Variación de la concentración, en la disolución acuosa, de los elementos extraídos por TODGA en las distintas etapas del proceso de re-extracción

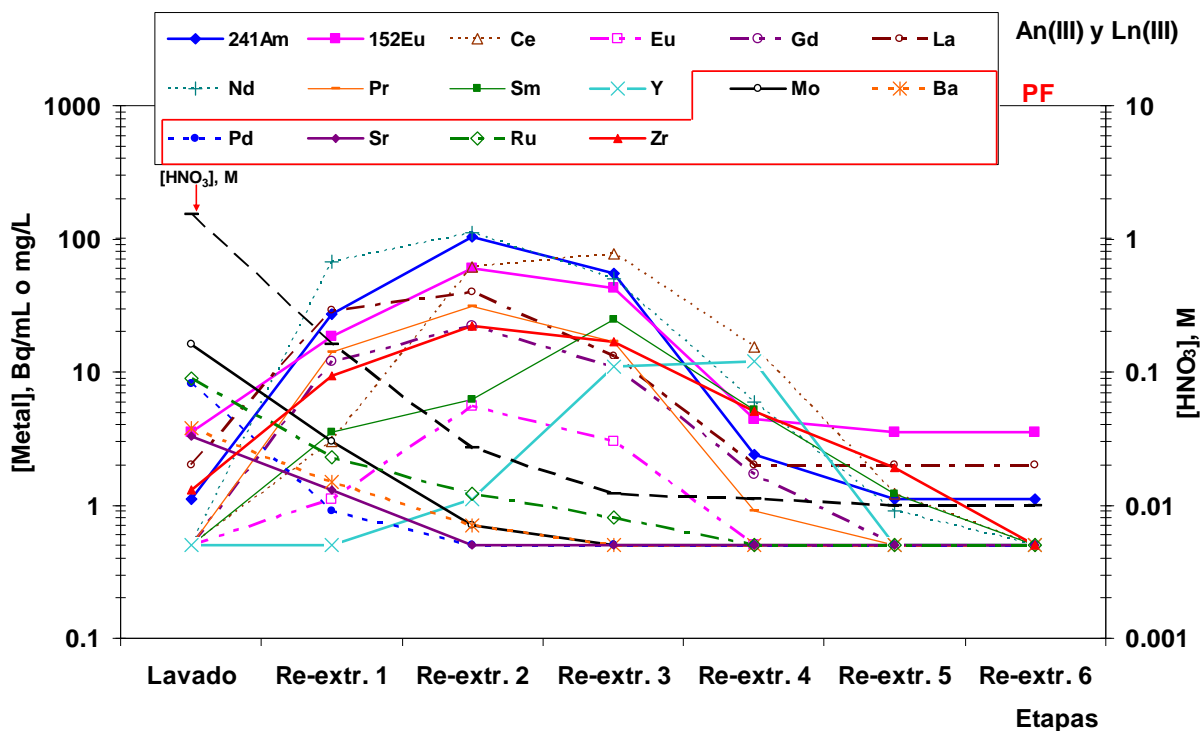


Disolución orgánica: **[UAM-069]** = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: etapa de extracción:  $[\text{HNO}_3] = 3.0 \text{ M}$  con RLAA 3 M trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8} \text{ M}$  y  $10^{-10} \text{ M}$ , respectivamente) (15 min).

Etapas de lavado:  $[\text{HNO}_3] = 1.0 \text{ M}$  (5 min). Etapas de re-extracción:  $[\text{HNO}_3] = 0.01 \text{ M}$  (10 min).

**Figura 83.-** Variación de la concentración, en la disolución acuosa, de los elementos extraídos por **UAM-069** en las distintas etapas del proceso de re-extracción

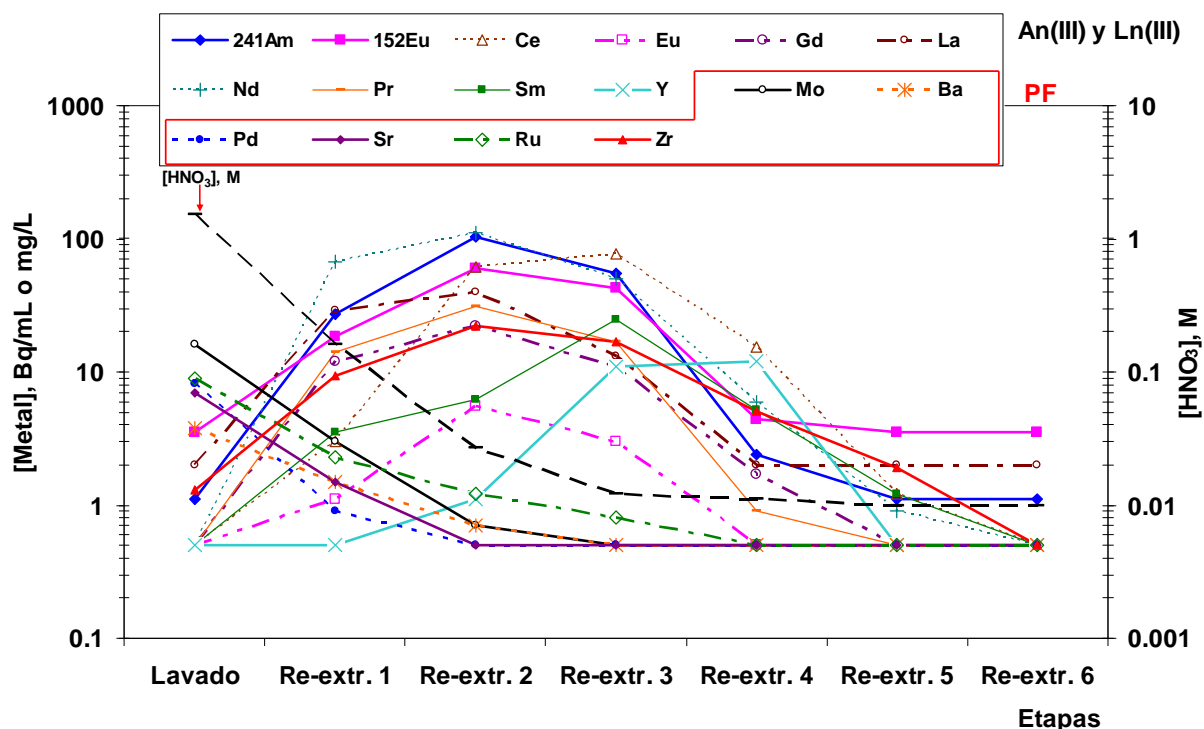


Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: etapa de extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 3.0 M con RLAA 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente) (15 min).

Etapa de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M (5 min). Etapa de re-extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 0.01 M (10 min).

**Figura 84.-** Variación de la concentración, en la disolución acuosa, de los elementos extraídos por **UAM-076** en las distintas etapas del proceso de re-extracción



Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: etapa de extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 3.0 M con RLAA 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente) (15 min).

Etapas de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M (5 min). Etapa de re-extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 0.01 M (10 min).

**Figura 85.-** Variación de la concentración, en la disolución acuosa, de los elementos extraídos por **UAM-081** en las distintas etapas del proceso de re-extracción

En resumen, de los resultados obtenidos se deduce que **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** extraen cuantitativamente todos los An(III) y Ln(III) presentes en la disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M y que éstos se pueden re-extraer eficientemente con 5 o 6 etapas de re-extracción con HNO<sub>3</sub> 0.01 M, presentando Am(III) y todos los Ln(III) un comportamiento similar.

La re-extracción de An(III) y Ln(III) empieza a tener lugar a partir de la 1ª etapa de re-extracción y en cuanto a la re-extracción de los elementos mayoritarios (Ba(II), Fe(III), Mo(IV), Na(I), Pd(II), Ru(III), Sr(II) y Zr(IV)), el comportamiento con los cuatro compuestos, **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, es similar aunque con pequeñas diferencias que se detallan a continuación. Ba(II), Fe(III) y Na(I) son ligeramente extraídos por los cuatro compuestos y se recuperan de manera eficiente entre el lavado con HNO<sub>3</sub> 1 M y la 1ª etapa de re-extracción con HNO<sub>3</sub> 0.01 M. También son recuperados entre las etapas de lavado y la 1ª etapa de re-extracción Mo(IV), Pd(II) y Sr(II), excepto con **UAM-076** y con **UAM-081** que se recuperan completamente en la 2ª etapa de re-extracción.



Es destacable el comportamiento que muestra **UAM-081** en la re-extracción de los PF ya que es menos efectiva que con los demás compuestos **bisDGA**. Como se ha mencionado, tanto Ba(II) como Mo(IV), requieren hasta una 2ª etapa de re-extracción con HNO<sub>3</sub> 0.01 M, mientras que el perfil de re-extracción de Zr(IV) es similar al de An(III) y Ln(III), lo que es un gran inconveniente al no tener lugar de manera efectiva la separación entre PF y An(III) y Ln(III), como ocurre con los otros compuestos.

La mayor extracción de PF se produce con **TODGA** y con **UAM-081**, siendo **TODGA** una **monoDGA** y **UAM-081** una **bisDGA** donde los dos grupos **DGA** se encuentran unidos por una cadena oxoalquímica, por lo que pueden coordinar eficientemente a los cationes metálicos con independencia del tamaño de éstos.

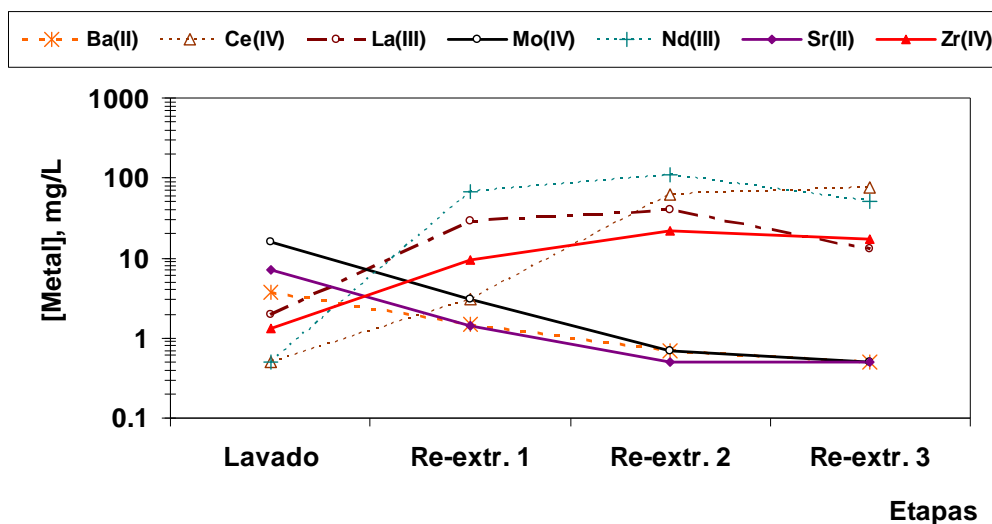
#### 5.2.3.4.1. Optimización de las etapas de re-extracción con **UAM-081**

A la vista de los resultados obtenidos en la re-extracción con **UAM-081**, se decidió añadir a la disolución acuosa de HNO<sub>3</sub> 1 M de la etapa de lavado una cantidad de ácido oxálico suficiente para conseguir la re-extracción efectiva de Zr(IV) a la fase acuosa y favorecer por tanto su separación de los An(III) y Ln(III).

Para conocer la cantidad de ácido oxálico a añadir en la etapa de lavado, se realizaron ensayos de extracción con **UAM-081** en las condiciones anteriormente indicadas, modificando en este caso la etapa de lavado con 0.2 y 0.3 M de ácido oxálico en 1 y 2 etapas de lavado, considerando diferentes tiempos de contacto (10 y 30 min), para asegurar que se alcanza el equilibrio en caso de que la reacción de formación del complejo Zr(IV)-ácido oxálico sea lenta.

En este estudio se analizó la concentración de Zr(IV) como elemento de interés, de Sr(II), Ba(II) y Mo(IV) como representantes de PF y de Ce(IV), La(III) y Nd(III) como representantes de los Ln(III, IV). Los resultados obtenidos se muestran de la Figura 86 a la Figura 89 y en la Tabla 47 que se recoge en el ANEXO III.

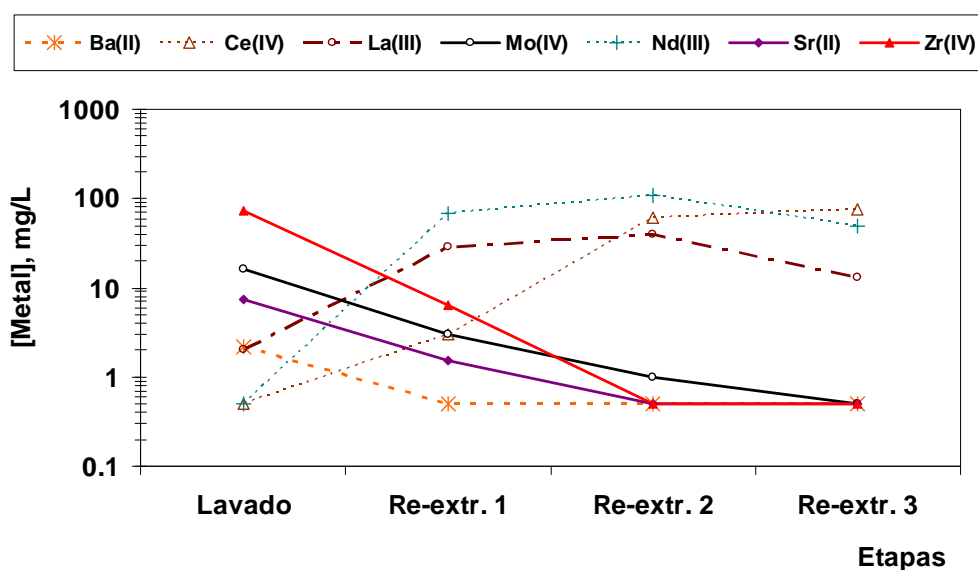
A la vista de los resultados obtenidos y por lo indicado anteriormente en cuanto a formación de precipitados en presencia de elevadas cantidades de ácido oxálico, se observa que la adición de 0.3 M de ácido oxálico es suficiente para favorecer la re-extracción de Zr(IV) en la etapa de lavado y 1ª etapa de re-extracción, siendo necesario un tiempo de contacto de las fases de 30 min. Se observa que esta adición no afecta al comportamiento de los An(III) y Ln(III) que permanecen en la disolución orgánica en la etapa de lavado y se re-extraen efectivamente a partir de la 1ª etapa de re-extracción.



Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: Etapa de extracción, 0.2 M ácido oxálico, 0.05 M HEDTA y RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M (15 min). **Etapa de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M (5 min).** Etapa de re-extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 0.01 M (10 min).

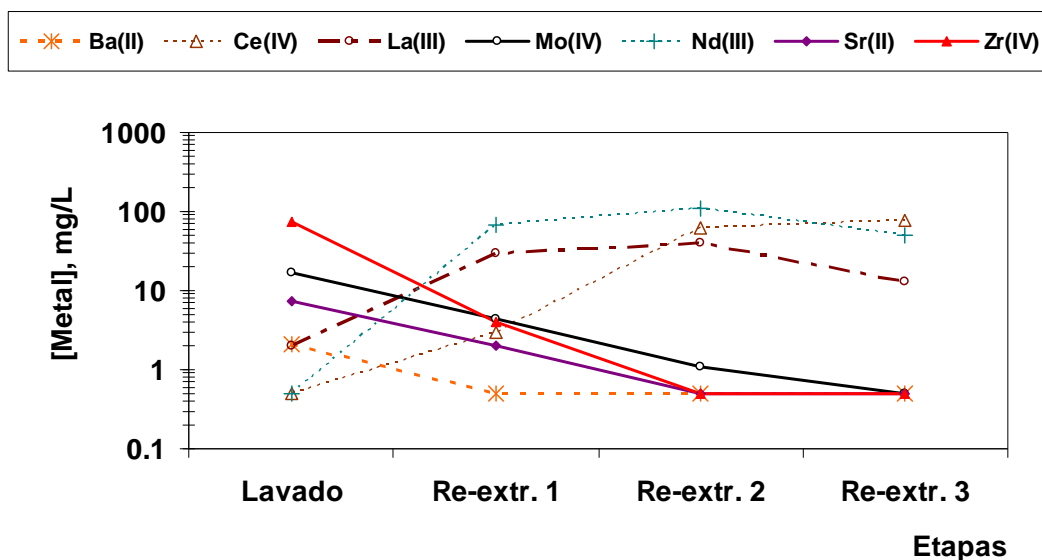
**Figura 86.-** Variación de la concentración de Ba(II), Ce(IV), La(III), Mo(IV), Nd(III), Sr(II) y Zr(IV) en las disoluciones acuosas del proceso de re-extracción



Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: Etapa de extracción, 0.2 M ácido oxálico, 0.05 M HEDTA y RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M (15 min). **Etapa de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M + 0.2 M ácido oxálico (30 min).** Etapa de re-extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 0.01 M (10 min).

**Figura 87.-** Variación de la concentración de Ba(II), Ce(IV), La(III), Mo(IV), Nd(III), Sr(II) y Zr(IV) en las disoluciones acuosas del proceso de re-extracción

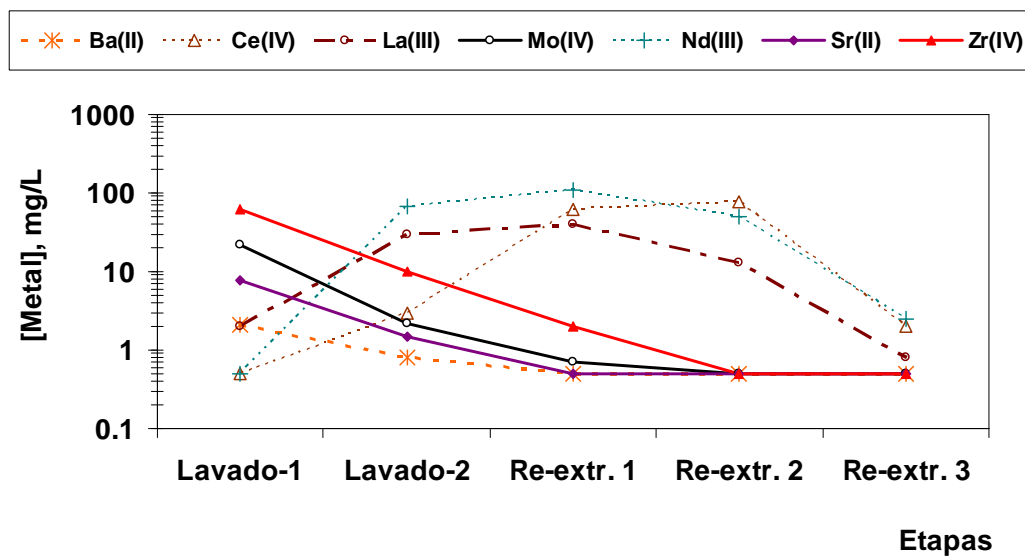


Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: Etapa de extracción, 0.2 M ácido oxálico, 0.05 M HEDTA y RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M (15 min). **Etapa de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M + 0.3 M ácido oxálico (30 min).**

Etapa de re-extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 0.01 M (10 min).

**Figura 88.-** Variación de la concentración de Ba(II), Ce(IV), La(III), Mo(IV), Nd(III), Sr(II) y Zr(IV) en las disoluciones acuosas del proceso de re-extracción



Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: Etapa de extracción, 0.2 M ácido oxálico, 0.05 M HEDTA y RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M (15 min). **Dos etapas de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M + 0.2 M ácido oxálico (10 min).**

Etapa de re-extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 0.01 M (10 min).

**Figura 89.-** Variación de la concentración de Ba(II), Ce(IV), La(III), Mo(IV), Nd(III), Sr(II) y Zr(IV) en las disoluciones acuosas del proceso de re-extracción

5.2.3.5. Rendimiento de re-extracción

En la Tabla 28 se muestra el porcentaje de re-extracción o recuperación de An(III) y Ln(III) después de una etapa de lavado de la disolución orgánica con HNO<sub>3</sub> 1 M y seis etapas de re-extracción con HNO<sub>3</sub> 0.01 M para **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**.

**Tabla 28-.** Porcentaje de recuperación de An(III) y Ln(III) obtenidos con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**

Disolución orgánica: [**TODGA**] = 0.2 M y [**bisDGA**] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

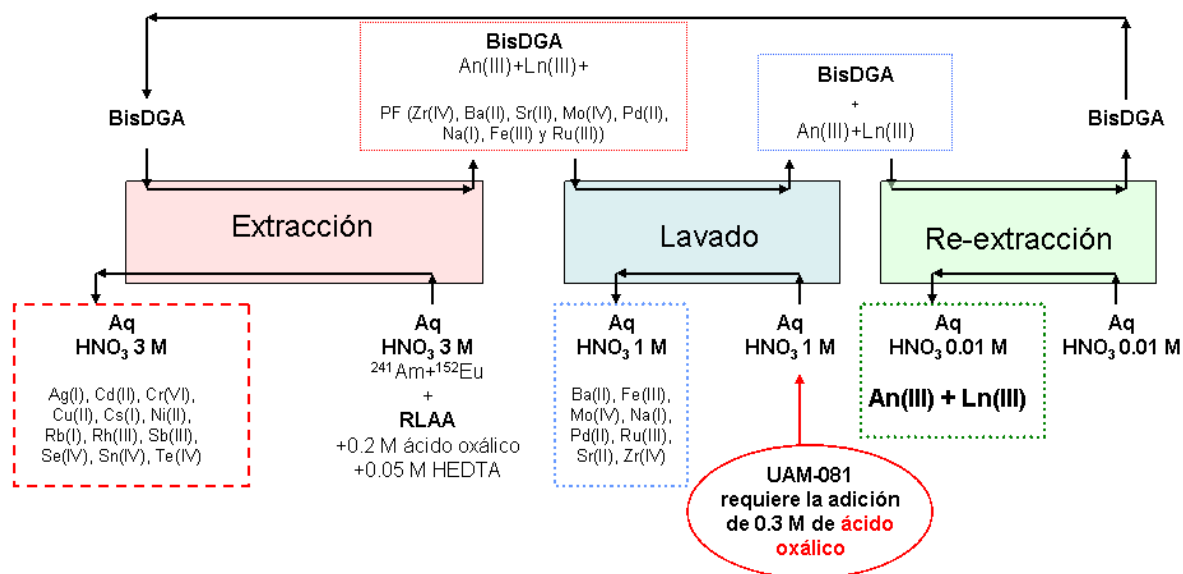
Disolución acuosa: etapa de extracción, 10<sub>%vol</sub> de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3.0 M y trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente) (15 min).

Etapas de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M (5 min) (en el caso de **UAM-081**+ 0.3 M ácido oxálico y 30 min).

Etapas de re-extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 0.01 M (10 min).

Elementos	TODGA	UAM-069	UAM-076	UAM-081
<sup>241</sup> Am	<b>99.4</b>	<b>99.5</b>	<b>99.5</b>	<b>99.4</b>
<sup>152</sup> Eu	97.6	97.7	97.9	97.5
<b>Ce</b>	<b>99.5</b>	<b>99.7</b>	<b>99.7</b>	<b>99.7</b>
<b>Eu</b>	93.3	94.9	94.7	94.7
<b>Gd</b>	98.4	98.8	98.4	<b>99.0</b>
<b>La</b>	96.6	97.0	96.9	97.4
<b>Nd</b>	<b>99.8</b>	<b>99.8</b>	<b>99.8</b>	<b>99.3</b>
<b>Pr</b>	<b>99.2</b>	<b>99.3</b>	<b>99.2</b>	98.5
<b>Sm</b>	98.7	98.3	98.7	98.8
<b>Y</b>	97.8	98.4	98.5	97.9
<b>Ba</b>	60.4	95.0	71.4	73.8
<b>Mo</b>	79.5	92.3	88.4	82.4
<b>Pd</b>	70.1	84.8	52.7	73.7
<b>Ru</b>	97.1	93.8	97.2	96.4
<b>Sr</b>	94.3	94.0	93.5	95.5
<b>Zr</b>	95.0	98.9	97.2	<b>99.2</b>
<b>Fe</b>	94.1	86.1	78.6	<b>99.4</b>
<b>Na</b>	92.3	98.4	98.4	97.5

A la vista de los resultados obtenidos puede concluirse que es posible recuperar más del 99% de Am(III), Ce(IV), Nd(III) y Pr(III) y, entre el 93% y 99% del resto de Ln(III): Eu, Gd, La, Sm e Y, extraídos con los cuatro compuestos ensayados desde una disolución HNO<sub>3</sub> 3 M, después de una etapa de lavado de la disolución orgánica con HNO<sub>3</sub> 1 M donde se elimina la mayor parte de los PF co-extraídos, seguida de seis etapas de re-extracción con HNO<sub>3</sub> 0.01 M, recuperándose conjuntamente en una disolución acuosa de ácido nítrico diluido los An(III) y Ln(III), como se muestra de manera esquemática en la Figura 90, regenerándose de este modo la disolución orgánica para ser utilizada en un nuevo ciclo de extracción.



Disolución orgánica: [TODGA] = 0.2 M y [bisDGA] = 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: etapa de extracción,  $[\text{HNO}_3] = 3.0 \text{ M}$  y 10<sub>vol</sub> de RLAA 3 M trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8} \text{ M}$  y  $10^{-10} \text{ M}$ , respectivamente). Etapa de lavado:  $[\text{HNO}_3] = 1.0 \text{ M}$ .

Etapa de re-extracción:  $[\text{HNO}_3] = 0.01 \text{ M}$ .

**Figura 90.-** Esquema completo del proceso de extracción con TODGA y las bisDGA en presencia de disolución simulada de RLAA



### **5.3. *Estudio de estabilidad***





Uno de los requisitos necesarios para desarrollar un proceso de separación hidrometalúrgico de AM presentes en los RLAA, es demostrar la estabilidad de la disolución extractante (disolvente y ligando) en las condiciones de empleo esperadas, es decir, bajo un campo intenso de radiación producido por la presencia de An(III), Ln(III) y PF y una elevada concentración de ácido nítrico (entre 3 M y 5 M) en la disolución de RLAA procedente del proceso PUREX. En las condiciones mencionadas se puede producir degradación de la disolución extractante por hidrólisis y por irradiación, dando lugar a efectos no deseados como son formación de tercera fase, pérdida de selectividad, difícil separación entre fases, etc. Una adecuada estabilidad de la disolución extractante en estas condiciones de operación permitirá su reutilización a lo largo del tiempo, minimizándose de este modo la generación de residuos secundarios orgánicos que son difíciles de gestionar e influyen negativamente en el coste del proceso industrial.

Mediante el estudio de las disoluciones degradadas se obtiene información cualitativa y cuantitativa que permite profundizar en el conocimiento de las vías de degradación y establecer las reglas de estabilidad de los sistemas extractantes para llevar a cabo mejoras estructurales en los ligandos que confieran mayor estabilidad, así como diseñar procedimientos de regeneración de las disoluciones orgánicas degradadas. Los resultados de este estudio permitirán determinar las zonas más lábiles de las moléculas para estudiar su posible protección química, como en el caso de los compuestos BTBP, que surgieron derivados de los compuestos BTP para proteger las zonas más lábiles de estas moléculas frente a la hidrólisis y radiólisis (Capítulo 1, apartado 1.1.6.3.).<sup>230</sup>

A continuación se detalla el estudio de estabilidad frente a la hidrólisis y radiólisis realizado con los compuestos **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, donde se ha considerado el efecto de diferentes factores como son: la naturaleza del disolvente, la naturaleza de la fase acuosa y la dosis gamma recibida.

En el caso de **TODGA**, se han completado los estudios previos realizados por otros grupos de investigación en Alemania<sup>199</sup> y en Japón<sup>231,232</sup> que han estudiado la degradación de **TODGA** frente a la hidrólisis y radiólisis únicamente de forma cualitativa.

<sup>230</sup> Drew, M.G.B.; Foreman, M.R.S.J.; Hill, C.; Hudson, M. J.; Madic, C. 6,6'-Bis-(5-6-Diethyl-[1,2,4]Triazin-3-Yl)-2,2'-Bipyridyl the First Example of a New Class of Quadridentate Heterocyclic Extraction Reagents for the Separation of Americium(III) and Europium(III). *Inorganic Chemistry Communications*, (2005), 8, p.239.

<sup>231</sup> Sugo, Y.; Sasaki, Y.; Kimura, T.; Sekine, T.; Kudo, H. *Radiolysis of TODGA and Its Effects on Extraction of Actinide Ions*, Global 2005, Tsukuba, Japan.

<sup>232</sup> Sugo, Y, Sasaki, Y.; Tachimori, S. Studies on Hydrolysis and Radiolysis of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide. *Radiochimica Acta*, (2002), 90, p.161.

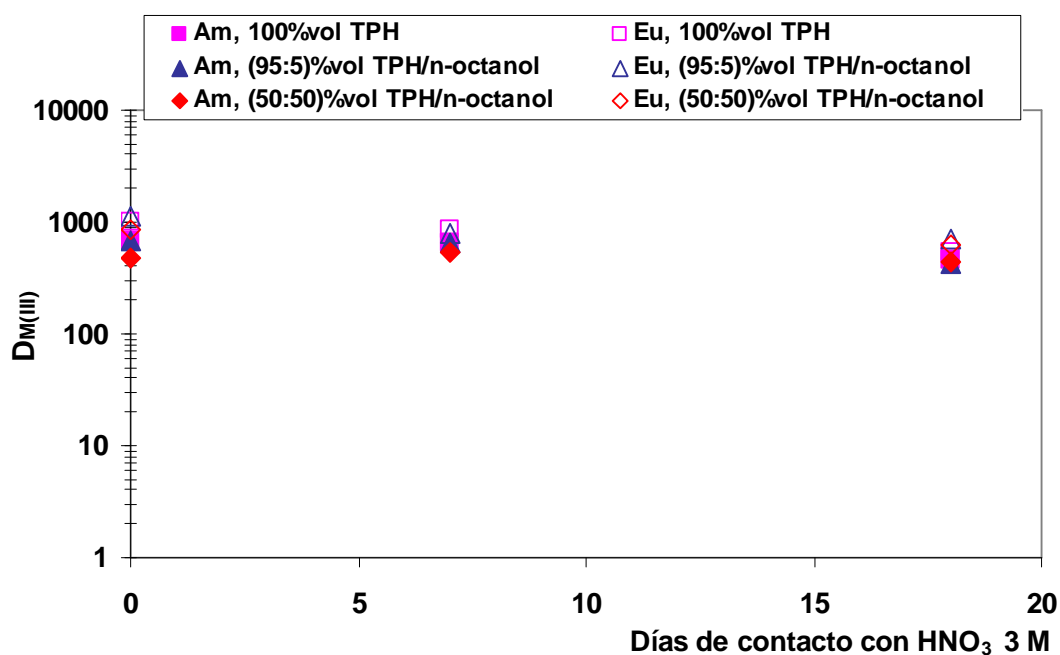
### 5.3.1. Variación de la capacidad de extracción en función del tiempo de hidrólisis

En primer lugar se llevó a cabo el estudio de estabilidad frente a la hidrólisis, poniendo en contacto permanente a diferentes tiempos de contacto comprendidos entre 2 y 66 días, una disolución acuosa de  $\text{HNO}_3$  3 M con el mismo volumen de disolución orgánica preparada según el procedimiento del apartado 3.3.1., utilizando como disolventes 100%vol TPH, (95:5)%vol TPH/n-octanol y (50:50)%vol TPH/n-octanol para **TODGA**; (95:5)%vol TPH/n-octanol, (90:10)%vol TPH/n-octanol y 100%vol n-octanol para **UAM-069**; y (95:5)%vol TPH/n-octanol para **UAM-076** y **UAM-081**, simulando las condiciones reales de un proceso de extracción en contracorriente en una planta industrial. Aproximadamente cada 7 días, se tomaron muestras de las disoluciones orgánicas para evaluar su capacidad de extracción y para la identificación de los compuestos de degradación hidrolítica mediante la técnica HPLC-MS, según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.10. de la parte experimental.

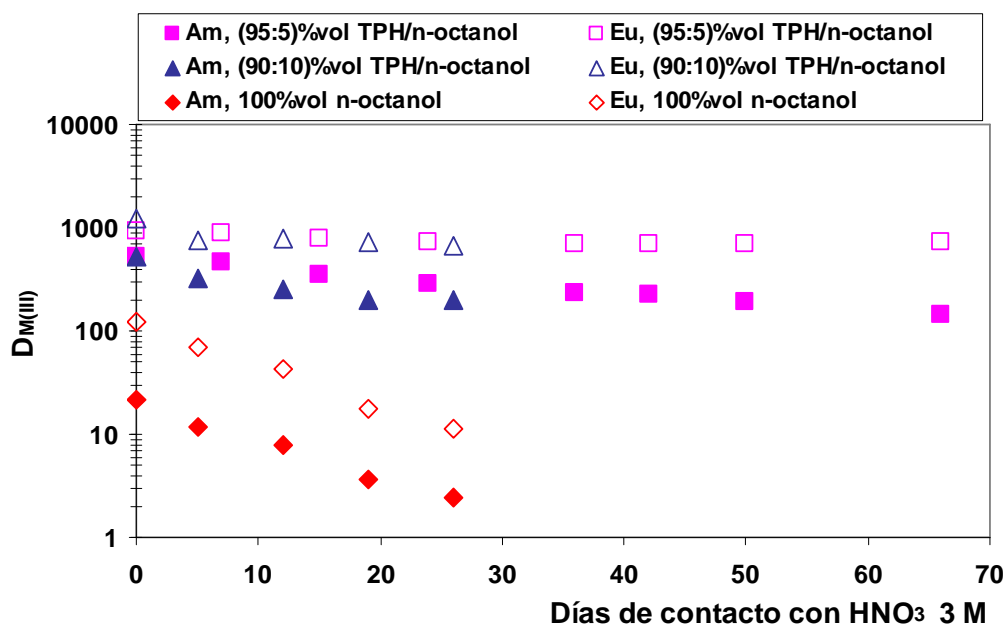
Los coeficientes de distribución obtenidos para Am(III) y Eu(III) se muestran en la Figura 91 (**TODGA**), Figura 92 (**UAM-069**), Figura 93 (**UAM-076** y **UAM-081**). Los datos correspondientes a dichas figuras se recogen de la Tabla 48 a la Tabla 51 del ANEXO III.

En los resultados obtenidos con **TODGA** (Figura 91) no se observan diferencias significativas en los valores de los coeficientes de distribución en función de la naturaleza del disolvente empleado. A un tiempo de contacto máximo ensayado de 18 días, la capacidad de extracción de **TODGA** permanece prácticamente constante, manteniendo los valores de los coeficientes de distribución de las disoluciones de **TODGA** originales, corroborando los resultados publicados hasta la fecha.<sup>199,231,232</sup>

En el caso de **UAM-069** (Figura 92) se observa que cuando se emplea n-octanol como disolvente los valores de los coeficientes de distribución iniciales son inferiores a los obtenidos cuando la mezcla contiene TPH, de acuerdo con los datos mostrados en el apartado 5.1.3. Estos valores decrecen más drásticamente a lo largo del tiempo de contacto, que cuando el compuesto está disuelto en las mezclas TPH/n-octanol. Así a un tiempo de contacto de 26 días la capacidad de extracción de **UAM-069** en 100%vol n-octanol disminuye en un orden de magnitud con respecto al valor inicial y cuando se utilizan los disolventes (90:10)%vol TPH/n-octanol y (95:5)%vol TPH/n-octanol, los valores permanecen prácticamente constantes a lo largo de 66 días de contacto, indicando una posible mayor estabilidad de la disolución orgánica cuanto menor es el contenido de n-octanol en el disolvente.



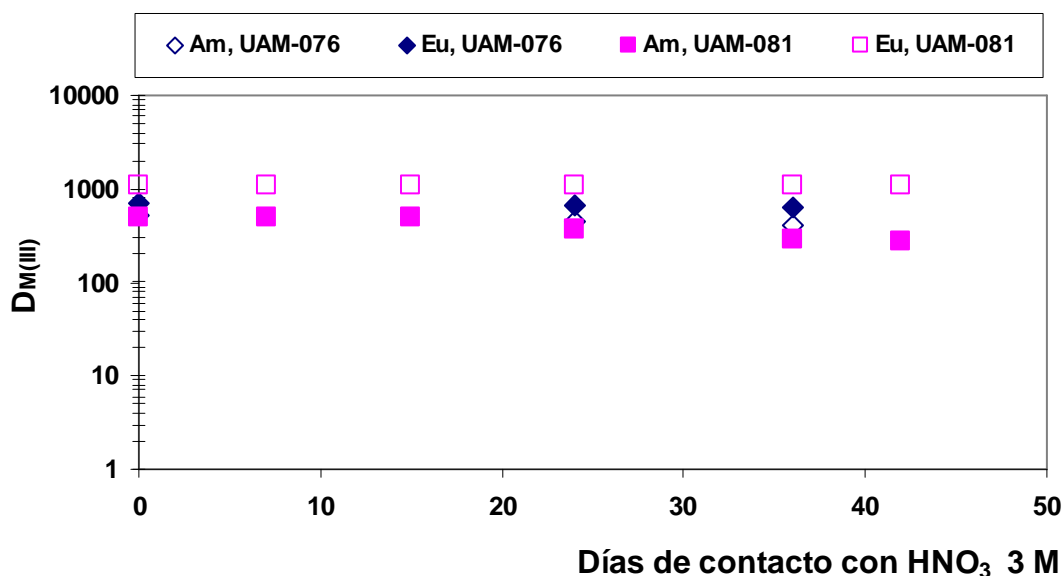
**Figura 91.-** Variación de la capacidad de extracción de **TODGA** en diferentes disolventes con el tiempo de contacto



**Figura 92.-** Variación de la capacidad de extracción de **UAM-069** en diferentes disolventes con el tiempo de contacto

Cuando se llevó a cabo el estudio del comportamiento de **TODGA** y **UAM-069**, los ensayos se realizaron empleando varias mezclas de disolventes, sin embargo, en el caso de **UAM-076** y **UAM-081**, debido principalmente a que no se disponía de suficiente cantidad de compuesto, el estudio de estabilidad frente a la hidrólisis se realizó sólo en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol. Se observó que a un tiempo de contacto máximo de 35 días en el caso de **UAM-076**, y 42 días en el de **UAM-081** la capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III) prácticamente no varía a lo largo del tiempo de contacto (Figura 93).

Se puede considerar que el comportamiento de **UAM-076** y **UAM-081** es similar al que presenta **UAM-069** en casi todos los aspectos estudiados en esta Memoria: 1) valores de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III), 2) cinética de extracción y re-extracción, 3) influencia de la naturaleza de la fase acuosa utilizando diferentes disolventes, 4) estequiometría del complejo predominante, 5) capacidad de carga y 6) selectividad de la extracción de An(III) y Ln(III) en presencia de los demás elementos presentes en el RLAA, por lo que cabe esperar un comportamiento similar de **UAM-076**, **UAM-081** y **UAM-069** frente a la degradación hidrolítica.

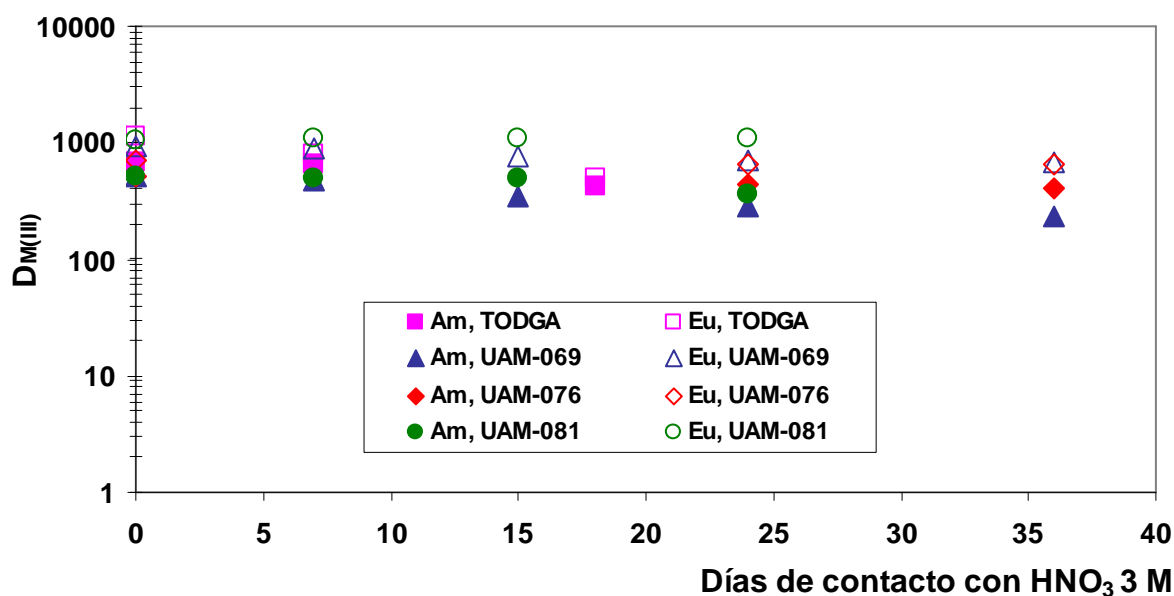


Disolución orgánica: [**UAM-076**] o [**UAM-081**] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [ $\text{HNO}_3$ ] = 3 M trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

**Figura 93.-** Variación de la capacidad de extracción de **UAM-076** y **UAM-081** con el tiempo de contacto

Para comparar la evolución de la capacidad de extracción de **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en el estudio de estabilidad frente a la hidrólisis se representan en la Figura 94 los valores de los coeficientes de distribución obtenidos con cada uno de ellos en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol, se observa que la capacidad de extracción de los cuatro compuestos no varía a lo largo de aproximadamente un mes de contacto indicando una posible alta estabilidad de las moléculas frente a la hidrólisis en estas condiciones.



Disolución orgánica: [Ligando] = 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 94.-** Variación de la capacidad de extracción de **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** con el tiempo de contacto

### 5.3.2. Variación de la capacidad de extracción en función de la dosis gamma recibida

La dosis gamma máxima acumulada durante un ciclo industrial de separación depende del proceso elegido, del volumen y de la naturaleza del RLAA a tratar, entre otros factores. En general se puede considerar que para un proceso industrial de separación, la dosis gamma máxima recibida por las moléculas orgánicas es de 1000 kGy, a una tasa de dosis aproximada de 3 kGy/h.<sup>199</sup>

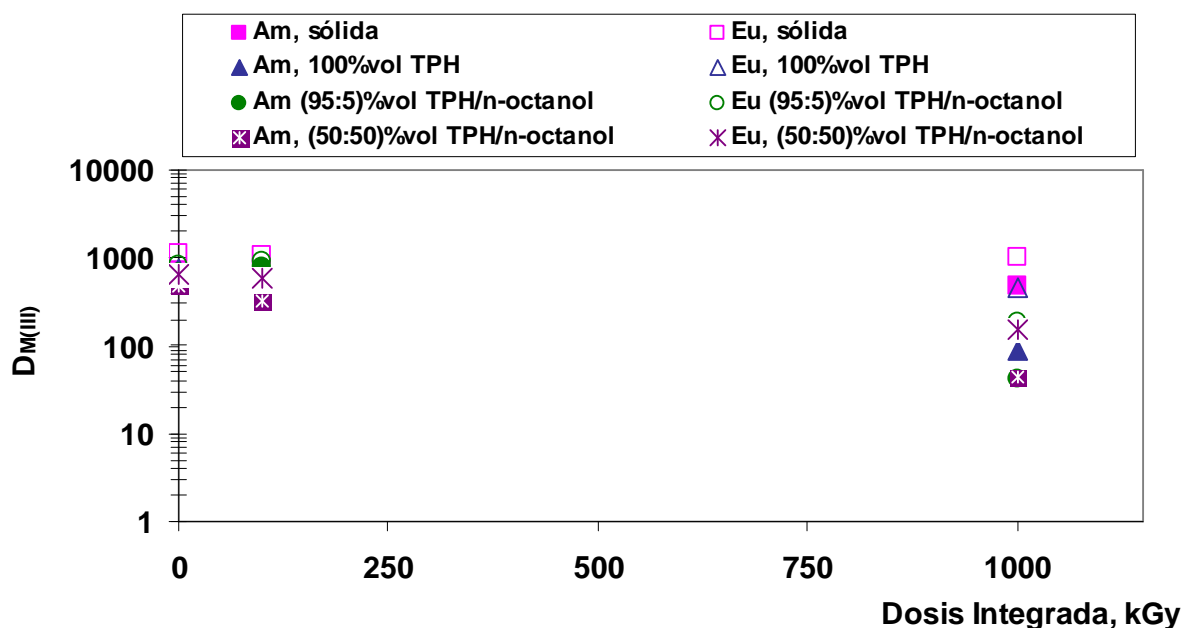
La irradiación de los compuestos de interés se llevó a cabo en la instalación Náyade del CIEMAT (descrita en el apartado 3.1.8.) utilizando el dispositivo que se muestra en la Figura 30 del apartado 3.3.9., con el que se consiguen flujos de irradiación homogéneos. Las dosis integradas aplicadas fueron del orden de 100 kGy, 250 kGy, 500 kGy, 750 kGy y 1000 kGy, a una tasa de dosis entre 2 kGy/h y 4 kGy/h, con el fin de reproducir las condiciones de irradiación que soportan los sistemas extractantes en un proceso industrial de reelaboración del combustible nuclear irradiado.

Las muestras de **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** se irradiaron sólidas y en disolución utilizando los disolventes 100%vol TPH, (95:5)%vol TPH/n-octanol y (50:50)%vol TPH/n-octanol para **TODGA**; (95:5)%vol TPH/n-octanol, (50:50)%vol TPH/n-octanol y 100%vol n-octanol para **UAM-069**; y (95:5)%vol TPH/n-octanol para **UAM-076** y **UAM-081**, preparándose las muestras siguiendo el procedimiento del apartado 3.3.1. Para poder estudiar el efecto del disolvente sobre la estabilidad química de las moléculas de ligando a la vez que el efecto de la presencia de ácido nítrico, se mantuvieron en el laboratorio durante el proceso de irradiación, muestras denominadas “muestras de envejecimiento”, preparadas en las mismas condiciones experimentales que las muestras sometidas a irradiación.

Una vez irradiadas las muestras de **TODGA** y **bisDGA**, se evaluó su capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III), según el procedimiento del apartado 3.3.3. En el caso de las muestras sólidas, se disolvieron una vez irradiadas en (95:5)%vol TPH/n-octanol. Las muestras irradiadas se analizaron mediante la técnica HPLC-MS para la identificación de los fragmentos de degradación, según el procedimiento descrito en el apartado 3.3.10. de la parte experimental.

A continuación se muestran los valores de los coeficientes de distribución obtenidos en el estudio de irradiación a distintas dosis integradas con las disoluciones orgánicas de **TODGA** (Figura 95), **UAM-069** (Figura 96), **UAM-076** (Figura 96) y **UAM-081** (Figura 97). Los datos correspondientes a dichas figuras se recogen de la Tabla 52 a la Tabla 55 del ANEXO III.

En la Figura 95 se observa que cuando la muestra de **TODGA** es irradiada en ausencia de disolvente, la capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III) no varía con la dosis integrada y el valor del coeficiente de distribución es similar al obtenido con el compuesto sin irradiar, lo que indica una posible elevada estabilidad de esta molécula frente a la irradiación en ausencia de disolvente. En el caso de las muestras de **TODGA** irradiadas disueltas, los valores de los coeficientes de distribución disminuyen ligeramente aunque siguen siendo suficientemente altos para extraer cuantitativamente Am(III) y Eu(III) en todo el intervalo de dosis gamma considerado.



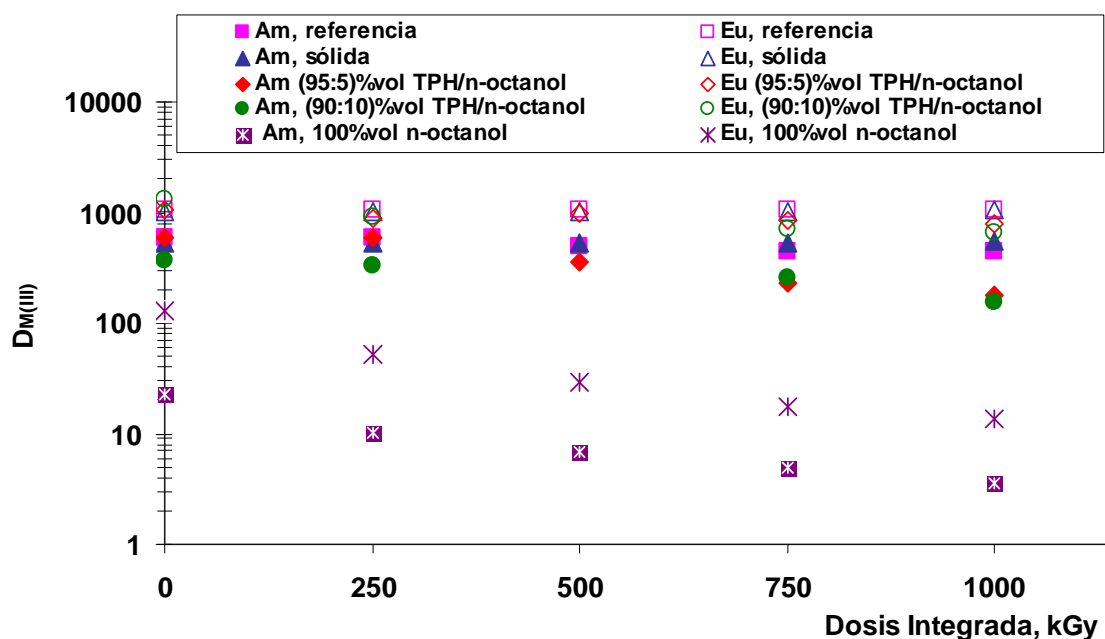
Disolución orgánica: **TODGA** irradiada sólida y en disolución, 0.1 M en 100%vol TPH, (95:5)%vol TPH/n-octanol y (50:50)%vol TPH/n-octanol.

Disolución acuosa:  $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$  trazada con  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8} \text{ M}$  y  $10^{-10} \text{ M}$ , respectivamente).

**Figura 95.-** Variación de la capacidad de extracción de **TODGA** en función de la dosis gamma recibida

En la Figura 96 se muestran los resultados obtenidos con las muestras irradiadas de **UAM-069**. Al igual que en el caso de **TODGA**, cuando las muestras son irradiadas sólidas, se observa que la capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III) es prácticamente constante y su valor es igual al obtenido con el compuesto sin irradiar, lo que indica, en principio una elevada estabilidad de esta molécula frente a la irradiación en ausencia de disolvente. Cuando las muestras de **UAM-069** se irradiaron disueltas, se observa una clara influencia del disolvente en la capacidad de extracción de las mismas. En el caso de disolver **UAM-069** en n-octanol se aprecia una importante disminución de los valores de los coeficientes de distribución, indicando una posible mayor degradación del compuesto. Cuando **UAM-069** está disuelta en las mezclas (90:10)%vol TPH/n-octanol y (95:5)%vol TPH/n-octanol, los valores de los coeficientes de distribución se mantienen prácticamente constantes aunque se aprecia una ligera disminución de los valores de los coeficientes de distribución de Am(III), sin que se

aprecie variación en los del Eu(III). Esto puede ser debido a que cuando la diferencia de concentraciones del metal entre la disolución orgánica y la acuosa es elevada, pequeñas variaciones en una de ellas no afectan de forma apreciable a los valores de los coeficientes de distribución. Se puede considerar por tanto, que la presencia de un 5%vol o un 10%vol de n-octanol en el disolvente no afecta significativamente a la capacidad de extracción de las muestras de **UAM-069** degradadas por irradiación.



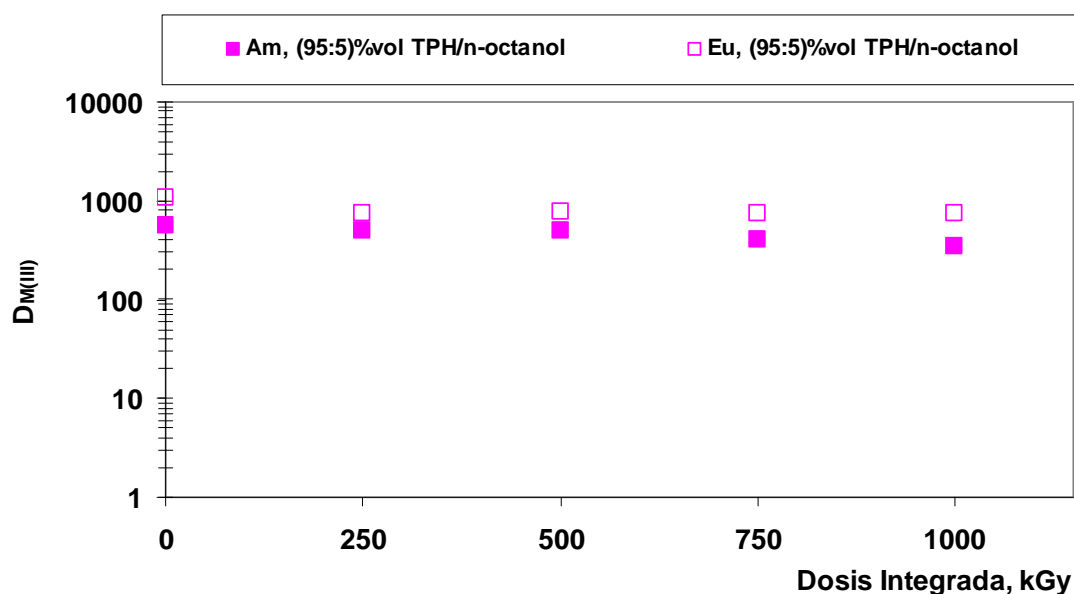
Disolución orgánica: **UAM-069** irradiada sólida y en disolución, 0.1 M en (95:5)%vol TPH/n-octanol, (90:10)%vol TPH/n-octanol y en 100%vol n-octanol.

Disolución acuosa:  $[HNO_3] = 3$  M trazada con  $^{241}Am$  y  $^{152}Eu$  (1000 Bq/mL que equivalen a  $10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M, respectivamente).

**Figura 96.-** Variación de la capacidad de extracción de **UAM-069** en función de la dosis gamma recibida

Los resultados obtenidos con las muestras irradiadas de **UAM-076** (Figura 97) y de **UAM-081** (Figura 98) indican que la capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III) es prácticamente constante en el intervalo de dosis absorbida considerado, lo que indicaría en este caso también, una posible elevada estabilidad de ambos compuestos frente a la irradiación.

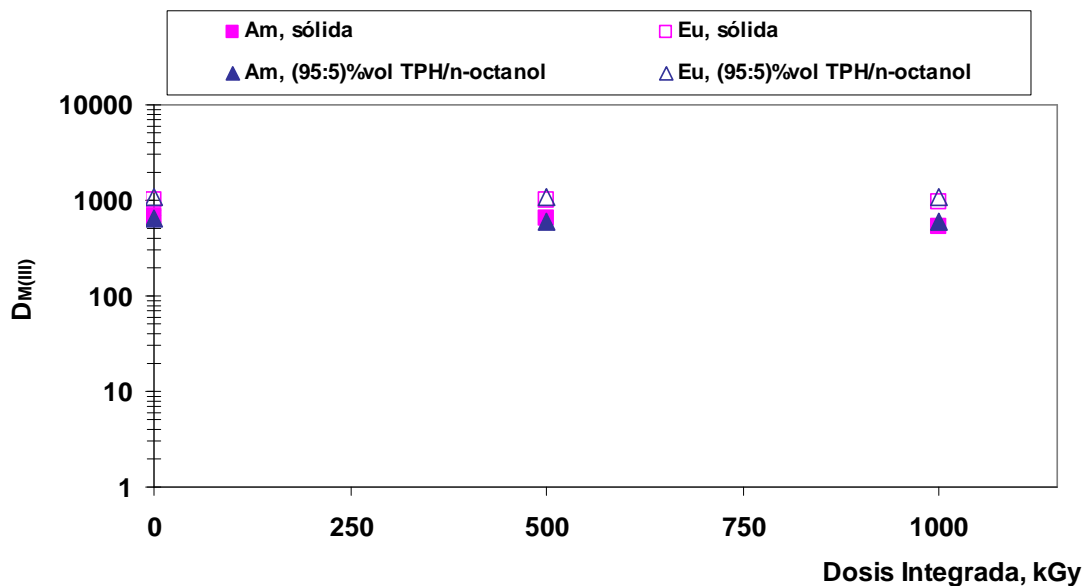




Disolución orgánica: [UAM-076] = 0.1 M en (95:5)%vol TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 97.-** Variación de la capacidad de extracción de **UAM-076** en función de la dosis gamma recibida

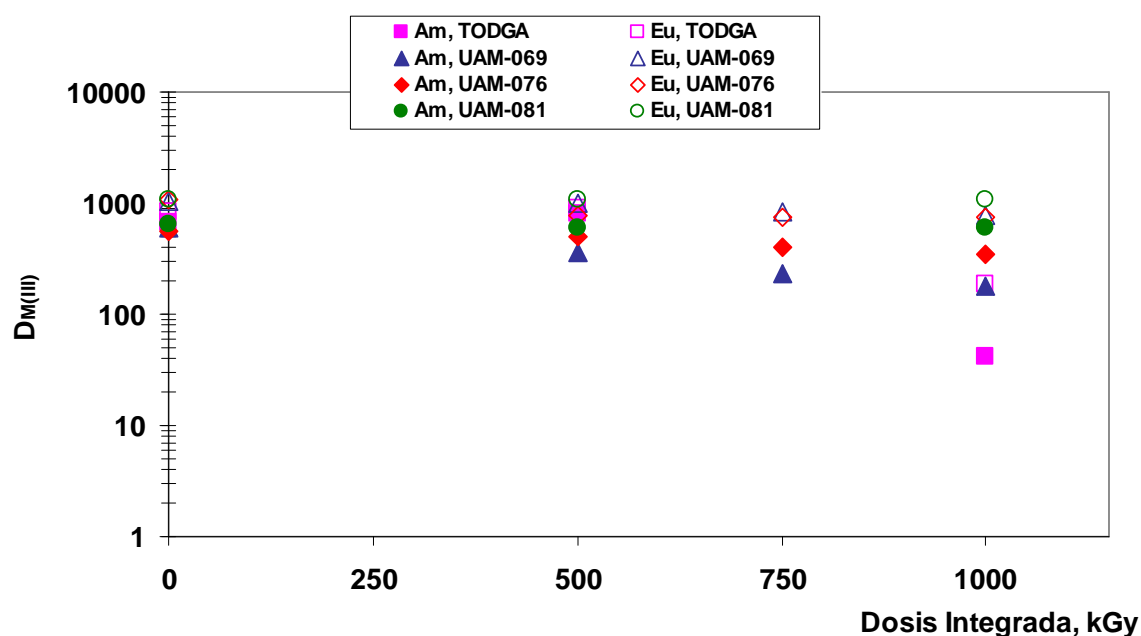


Disolución orgánica: **UAM-081** irradiada sólida o disuelta, 0.1 M en (95:5)%vol TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 98.-** Variación de la capacidad de extracción de **UAM-081** en función de la dosis gamma recibida

Para comparar los resultados obtenidos con los cuatro ligandos en disolución, se representan en la Figura 99 los valores de los coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** disueltos en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol en función de la dosis absorbida. Se observa que la capacidad de extracción de **TODGA** disminuye más drásticamente que la de **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**, que permanece prácticamente constante. Una posible explicación a esta tendencia de los valores de los coeficientes de distribución, es que alguno de los fragmentos de degradación las **bisDGA** conserve uno de los grupos **DGA** intacto en su estructura, manteniendo por ello su capacidad de extracción.



Disolución orgánica: [Ligando] = 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 99.-** Variación de la capacidad de extracción de **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** en función de la dosis gamma recibida

### 5.3.3. Identificación de los fragmentos de degradación formados por hidrólisis y radiólisis

En los estudios de estabilidad, además de conocer la capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III) de las disoluciones degradadas, es necesario caracterizar la composición de las mismas mediante la identificación de los productos de degradación formados.

Para continuar los estudios de estabilidad se eligieron de entre los cuatro compuestos ensayados: **TODGA** como compuesto de referencia, y las **bisDGA UAM-069** y **UAM-081** por ser de las que se disponía de mayor cantidad en ese momento. Como se ha indicado en el apartado anterior, el comportamiento de **UAM-076** es similar al de **UAM-069**, por lo que cabe esperar que no haya diferencias significativas en su estabilidad frente a la hidrólisis y radiólisis.

Para llevar a cabo la identificación de los productos de degradación fue necesario poner a punto un método analítico cualitativo mediante la técnica HPLC-MS, como se describe en el apartado 3.3.10. A través del análisis de los espectros de masas de cada uno de los picos de los cromatogramas se identificaron las estructuras de los fragmentos de degradación formados por hidrólisis y radiólisis teniendo en cuenta las rupturas posibles.

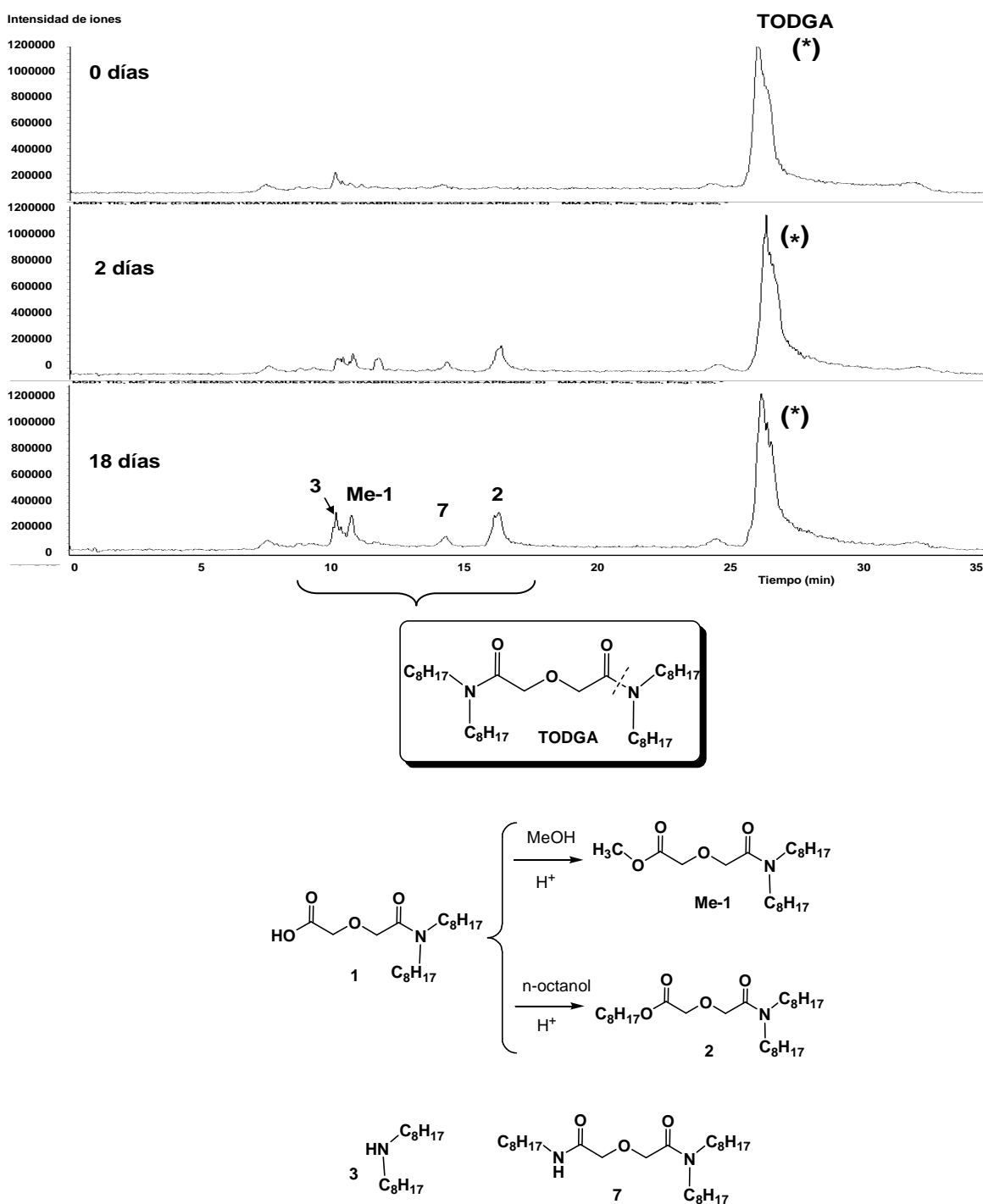
#### 5.3.3.1. Fragmentos formados por degradación hidrolítica

A continuación se muestran los cromatogramas obtenidos con las disoluciones de **TODGA** (Figura 100), **UAM-069** (Figura 101) y **UAM-081** (Figura 102) en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol degradadas por hidrólisis después de estar en contacto permanente con HNO<sub>3</sub> 3 M durante 0, 2 y 18 días en el caso de **TODGA** y durante 0, 7, 15, 36 y 42 días en el caso de **UAM-069** y **UAM-081**. En todos ellos se observa la presencia de ligando sin degradar a lo largo del periodo de tiempo de contacto considerado y la aparición de los picos cromatográficos correspondientes a los productos de degradación formados a medida que aumenta el tiempo de contacto.

En la parte inferior de las figuras se muestran las estructuras de los fragmentos de degradación hidrolítica identificados, correspondientes a los picos principales del cromatograma.

En el caso de **TODGA** (Figura 100) se identificaron tres fragmentos, de los cuales los fragmentos **1** y **3** han sido previamente descritos por Sugo y col.<sup>231,232</sup> El fragmento **1**, que es un ácido, en presencia de alcoholes se esterifica dando lugar al fragmento **Me-1** en metanol,<sup>233</sup> o al fragmento **2** en presencia de n-octanol, encontrándose ambas reacciones especialmente favorecidas en medio ácido. La presencia del fragmento **1**, **Me-1**, **2** o mezclas de ellos, depende de las condiciones experimentales en las que ha sido llevado a cabo el ensayo, principalmente del tiempo transcurrido entre la preparación de las muestras y su análisis por HPLC-MS.

<sup>233</sup> Las muestras se diluyen en una mezcla (90:10)<sub>%vol</sub> MeOH/n-octanol para su análisis por HPLC-MS



Disolución orgánica: [TODGA] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n- octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M. Tiempo de contacto: 0, 2 y 18 días.

**Figura 100.-** Cromatogramas de las disoluciones degradadas por hidrólisis de TODGA y sus principales fragmentos identificados

En los cromatogramas de las muestras degradadas por hidrólisis de **UAM-069** (Figura 101) se identificaron dos fragmentos (**1** y **12**) procedentes de la ruptura del grupo amida más cercano al anillo aromático. El fragmento **12** es detectado en dos picos cromatográficos diferentes ya que, al tratarse de una amina, se encuentra también como amina protonada.

En el estudio de degradación hidrolítica de **UAM-081** (Figura 102) fueron identificados cuatro fragmentos, de los que **1** y **3** fueron identificados en las muestras de **TODGA** y **UAM-069**, el fragmento **25** que procede de la hidrólisis de la amida cercana a la cadena oxoalquímica y se detecta en dos picos cromatográficos, al igual que sucede con el fragmento **12** de **UAM-069**, y el fragmento **26** que procede de la hidrólisis del otro grupo amida y su posterior esterificación en presencia de n-octanol.

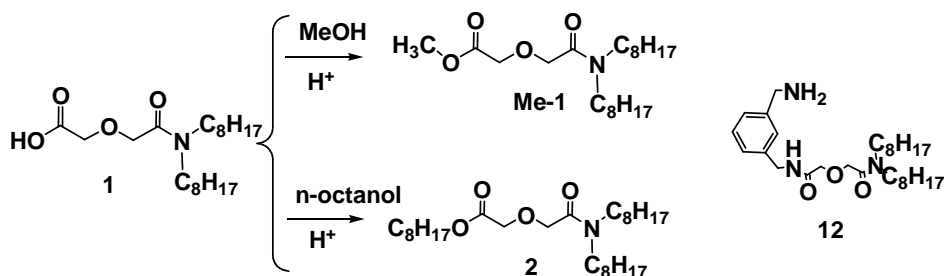
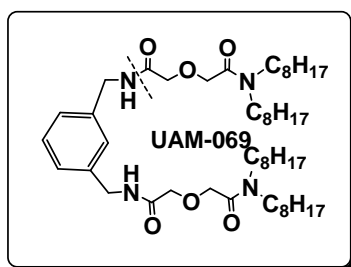
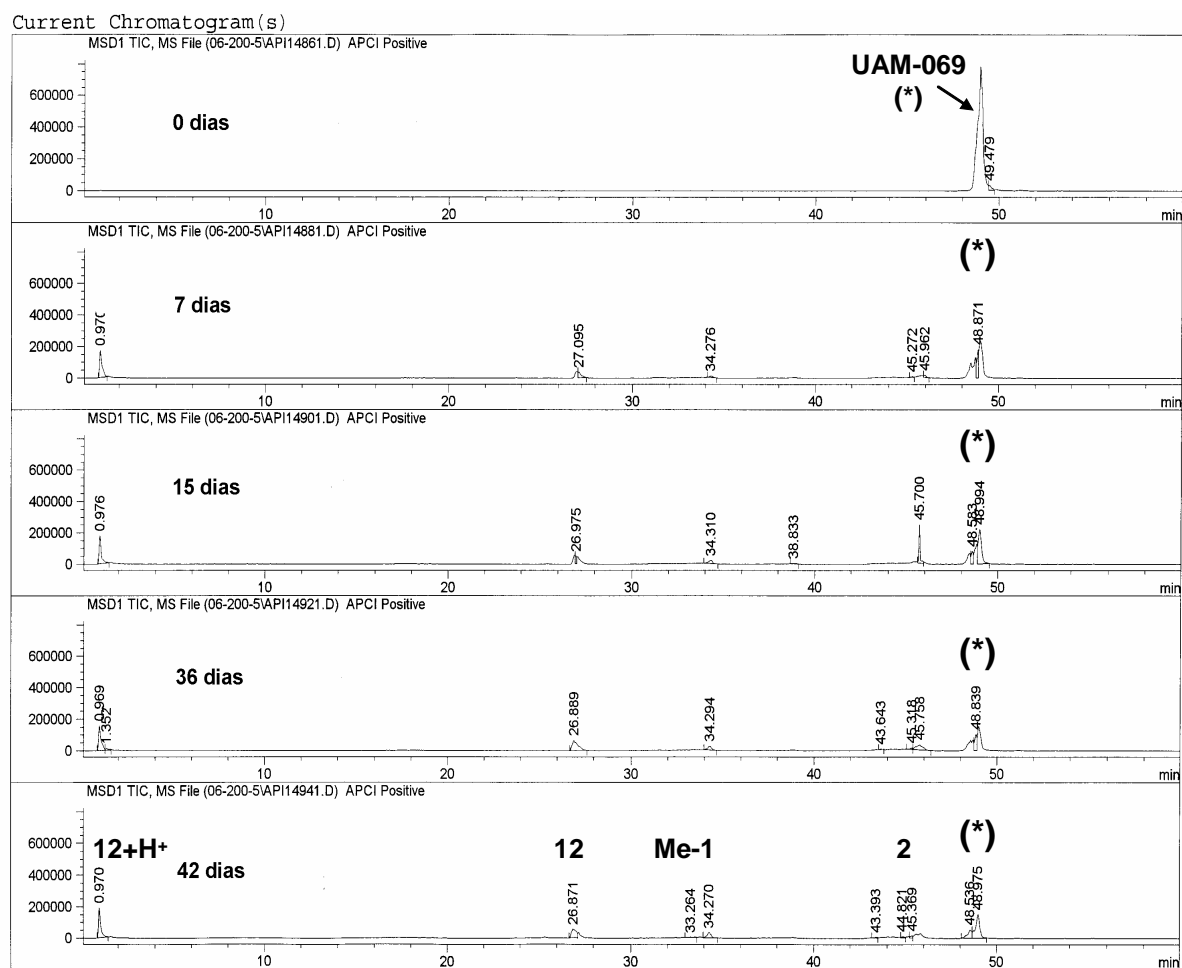
Es importante remarcar que para los tres compuestos, la mayoría de los productos de degradación identificados se han formado por las rupturas hidrolíticas de los grupos amida, lo que concuerda con los estudios de degradación hidrolítica documentados para otros extractantes basados en este grupo funcional.<sup>234,235,236</sup>

La determinación de la cantidad de ligando remanente en las disoluciones degradadas indicó la presencia del 91.8% de la concentración inicial de **TODGA** al cabo de 18 días de contacto permanente con una disolución acuosa de HNO<sub>3</sub> 3 M, confirmándose su estabilidad frente a la hidrólisis.<sup>231,232</sup> En el caso de **UAM-069** se encontró el 31.2% de la concentración inicial después de 15 días de contacto y el 18.6% al cabo de 42 días. Para **UAM-081** fue del 65.3% después de 15 días de contacto y del 28.0% después de 42 días de contacto. Teniendo en cuenta estos resultados y los valores de los coeficientes de distribución obtenidos con las disoluciones degradadas por hidrólisis (Figura 91, Figura 92 y Figura 93) es posible suponer que los fragmentos de degradación **12**, **25** y **26** posean capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III).

<sup>234</sup> Berthon, L.; Morel, J. M.; Zorz, N.; Nicol, C.; Virelizier, H.; Madic, C. *DIAMEX Process for Minor Actinide Partitioning: Hydrolytic and Radiolytic Degradations of Malonamide Extractants*. Separation Science and Technology, (2001), 36(5&6), p.709.

<sup>235</sup> Musikas, C. *Potentially Nonorganophosphorus Extractants in Chemical Separation of Actinides*. Separation Science and Technology, (1988), 23(12&13), p.1211.

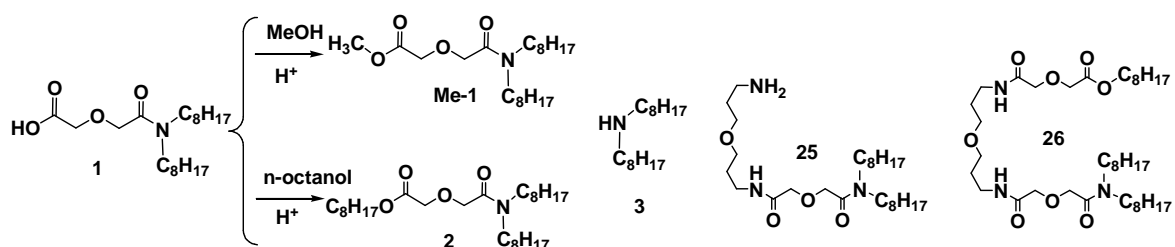
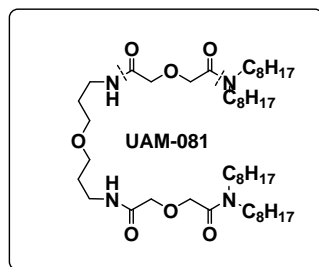
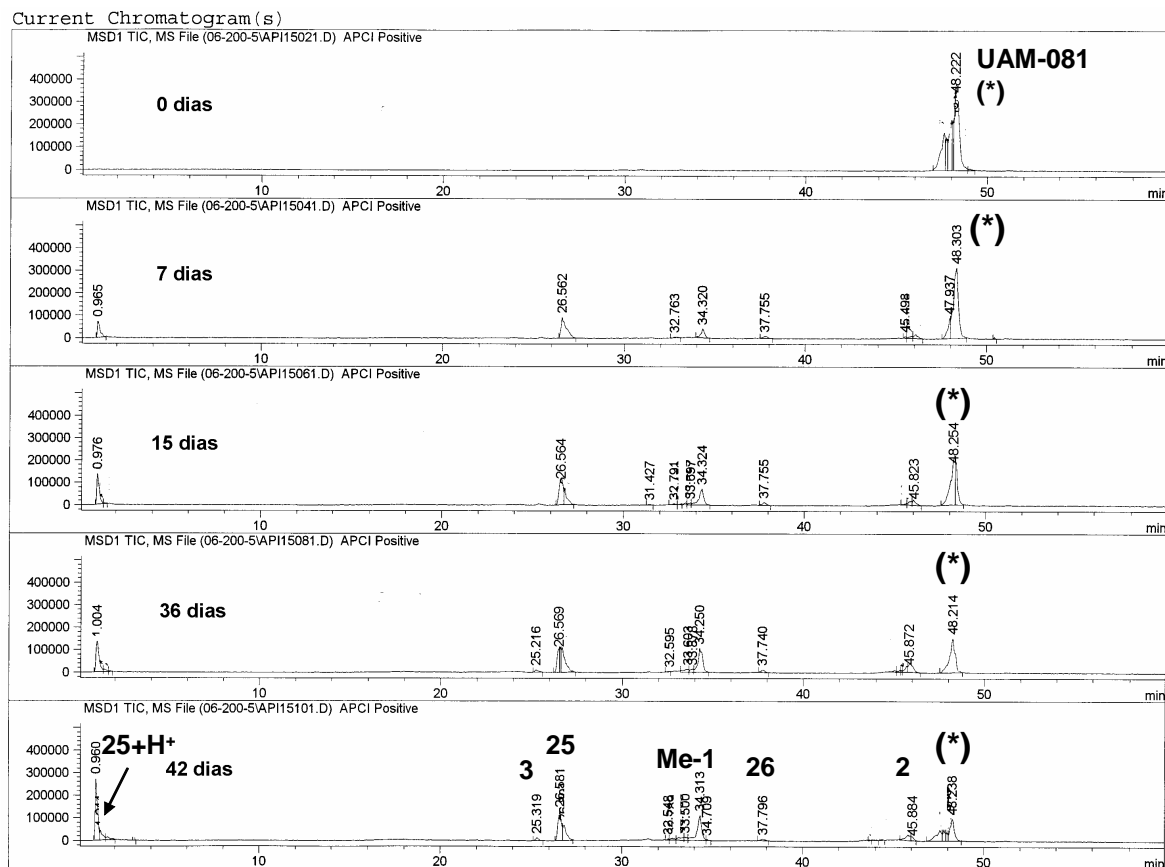
<sup>236</sup> Berthon L.; Charbonnel, M.C. Chapter 8, *Radiolysis of Solvents Used in Nuclear Fuel Reprocessing*. Ion Exchange and Solvent Extraction, (2010). Ed. Bruce A. Moyer. A Series of Advances 19, p.429. Print ISBN: 978-1-4200-5969-4; eBook ISBN: 978-1-4200-5970-0; DOI: 10.1201/9781420059700-c8.



Disolución orgánica: [UAM-069] = 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M. Tiempo de contacto: 0, 7, 15, 24 y 42 días.

**Figura 101.-** Cromatogramas de las disoluciones degradadas por hidrólisis de **UAM-069** y sus principales fragmentos identificados



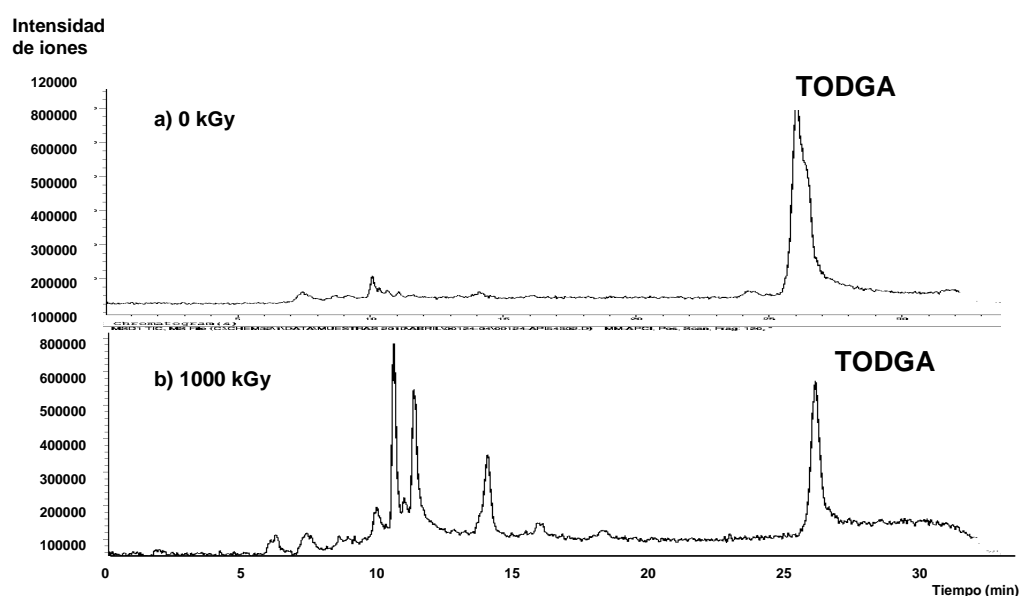
Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M. Tiempo de contacto: 0, 7, 15, 36 y 42 días.

**Figura 102.-** Cromatogramas de las disoluciones degradadas por hidrólisis de **UAM-081** y sus principales fragmentos identificados

### 5.3.3.2. Fragmentos formados por degradación radiolítica

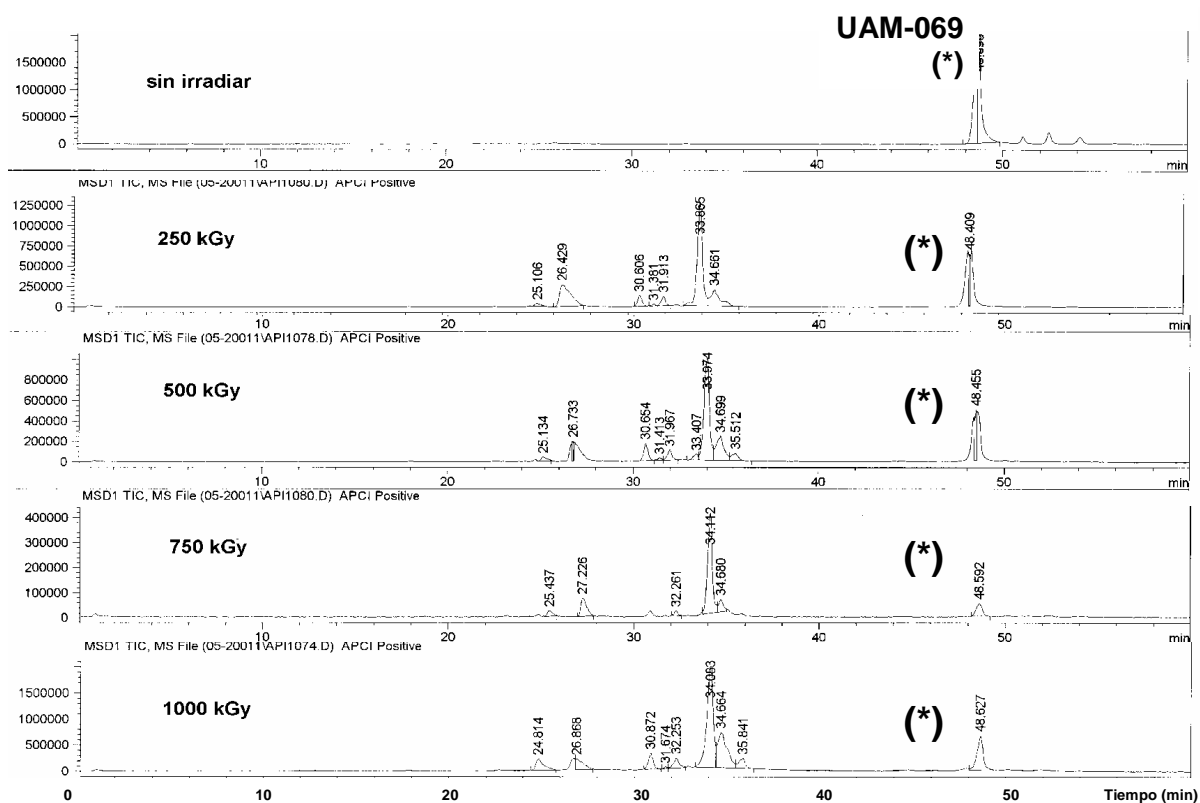
Los cromatogramas obtenidos con las disoluciones de **TODGA**, **UAM-069** y **UAM-081** irradiadas en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol pre-equilibradas con una disolución acuosa de HNO<sub>3</sub> 3 M, a diferentes dosis: 1000 kGy en el caso de **TODGA**; 250 kGy, 500 kGy y 1000 kGy en el de **UAM-069**; y 500 kGy y 1000 kGy en el caso de **UAM-081** (Figura 103, Figura 104 y Figura 105, respectivamente), indican en todos los casos la presencia de ligando sin degradar y la aparición de los picos cromatográficos correspondientes a los productos de degradación formados a medida que aumenta la dosis gamma recibida.



Disolución orgánica: [**TODGA**] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

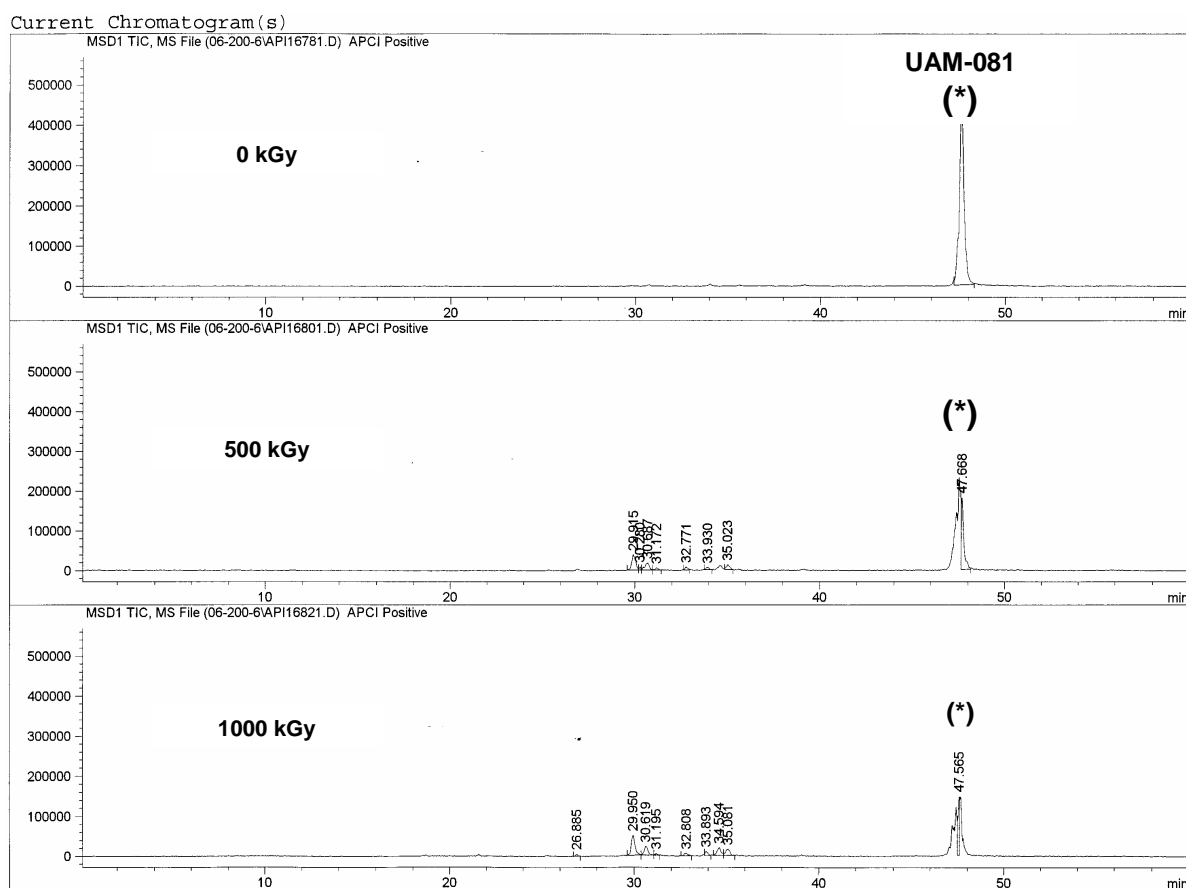
**Figura 103.-** Cromatogramas de la disolución de **TODGA**, a) antes y b) después de ser irradiada hasta 1000 kGy (2.5 kGy/h)





Disolución orgánica: [UAM-069] = 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

**Figura 104.-** Cromatogramas de la disolución de **UAM-069** antes y después de ser irradiada hasta 250 kGy, 500 kGy, 750 kGy y 1000 kGy (2.5 kGy/h)

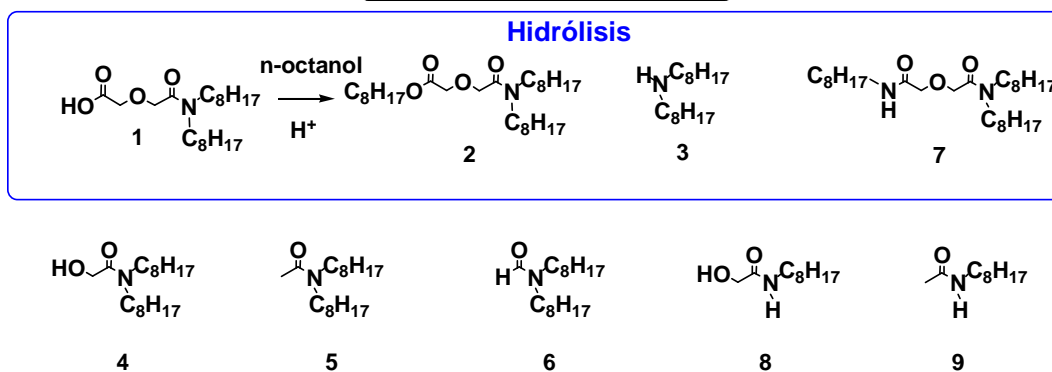
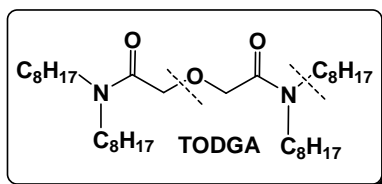
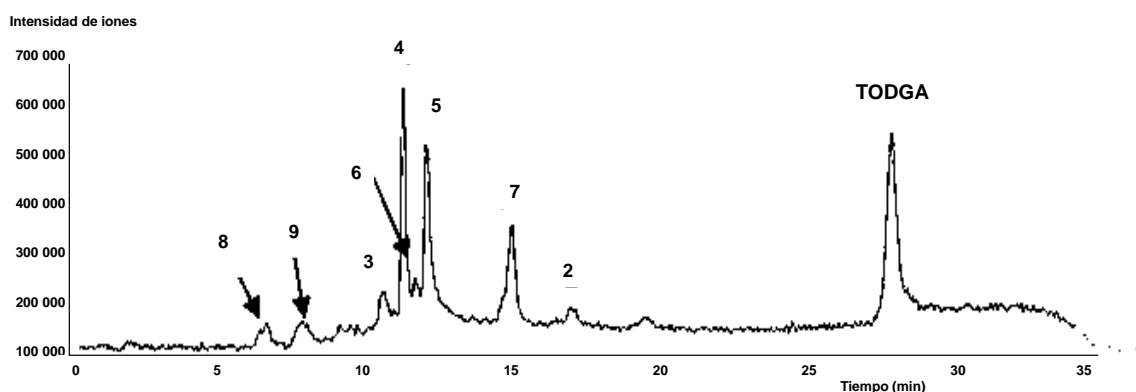


Disolución orgánica: [UAM-081] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

**Figura 105.-** Cromatogramas de la disolución de **UAM-081** antes y después de ser irradiada hasta 500 kGy y 1000 kGy (4 kGy/h)

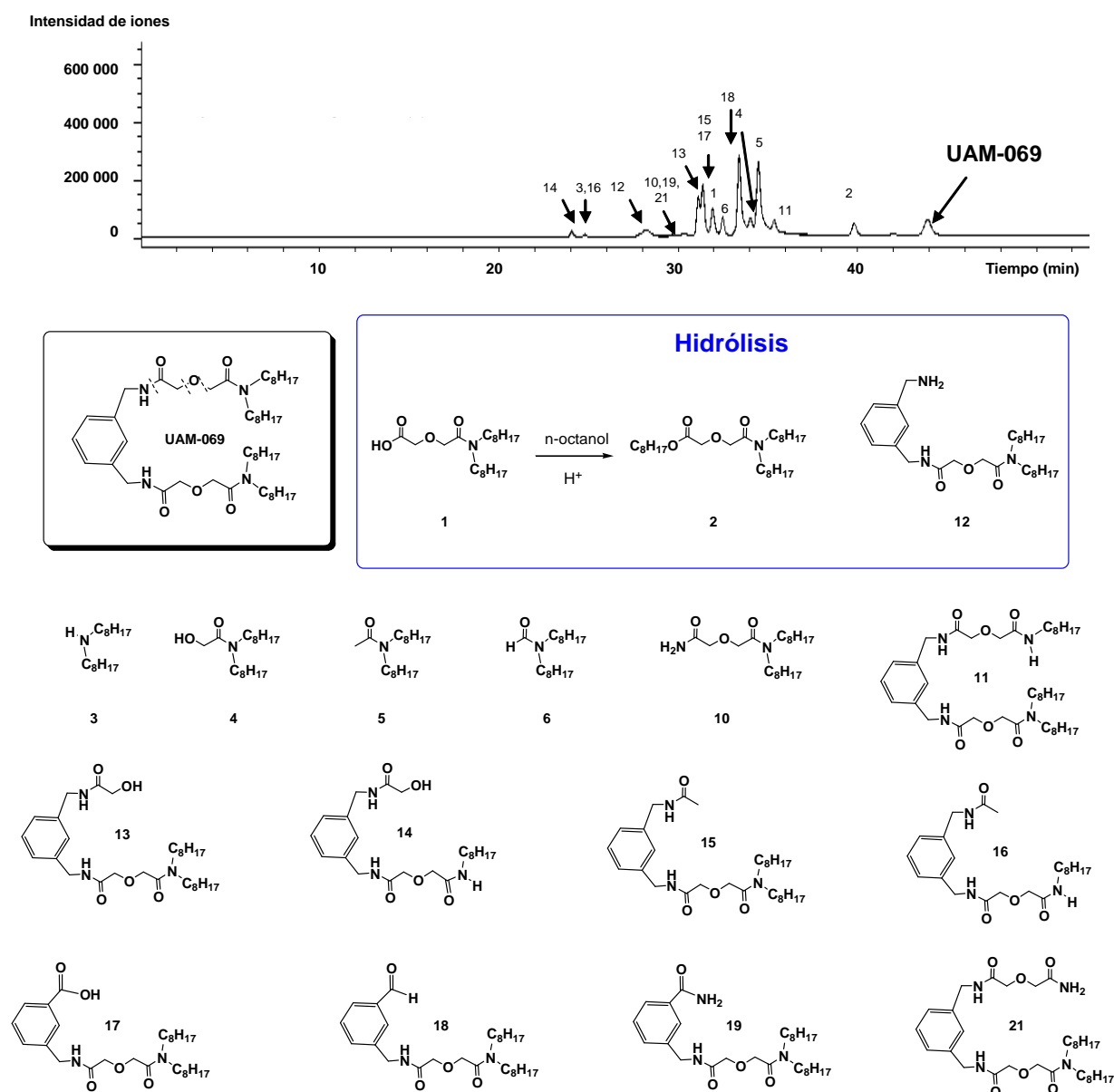
Mediante el análisis de los espectros de masas de los picos cromatográficos de las muestras más degradadas de **TODGA**, **UAM-069** y **UAM-081**, irradiadas a 1000 kGy, se identificaron las posibles estructuras de los fragmentos de degradación formados por radiólisis e hidrólisis, ya que la formación de éstos últimos está favorecida por la presencia de ácido nítrico en las disoluciones orgánicas durante el proceso de irradiación. En la Figura 106 (**TODGA**), Figura 107 (**UAM-069**) y Figura 108 (**UAM-081**) se muestran, junto con el cromatograma correspondiente, las estructuras de los principales fragmentos de degradación identificados.

En el caso de las muestras degradadas de **TODGA** (Figura 106), se identificaron ocho fragmentos, de los cuales **2**, **3** y **7** fueron identificados en las muestras degradadas por hidrólisis, coincidiendo las estructuras de los fragmentos **3**, **4**, **5** y **6** con los productos de degradación de **TODGA** descritos previamente por Sugo y col.<sup>231,232</sup> Como ya se ha indicado, la degradación por hidrólisis tiene lugar principalmente en el grupo amida (fragmentos **1** y **3**), observándose en las muestras irradiadas la formación de fragmentos por ruptura del grupo éter (fragmentos **4** y **5**), ruptura del enlace C-C (fragmento **6**), rupturas del enlace C-N con pérdidas del grupo octilo (fragmento **7**) y la formación de los fragmentos **8** y **9**, que tiene lugar a partir de rupturas de los fragmentos anteriores.



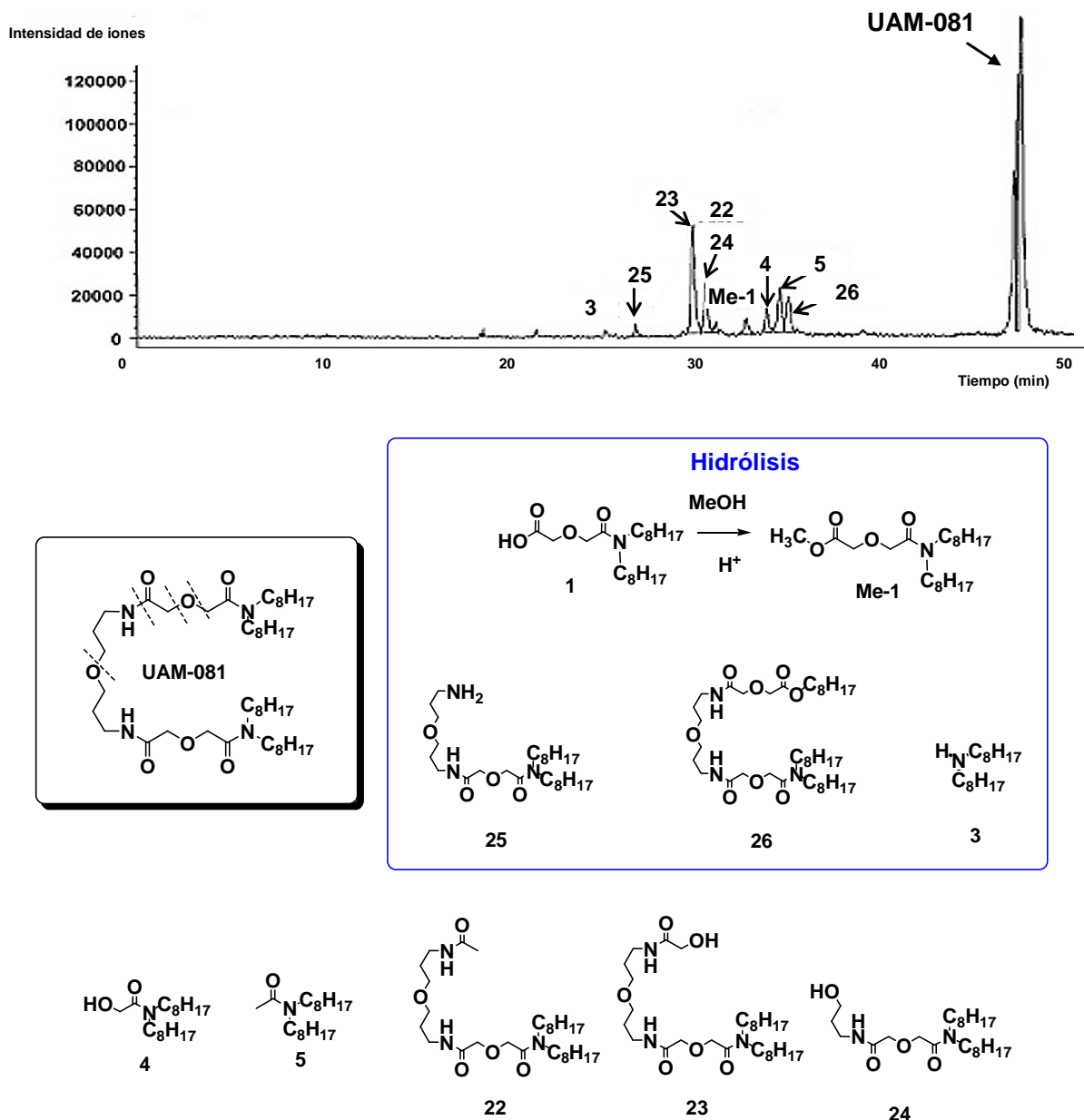
**Figura 106.-** Cromatograma y principales productos de degradación de **TODGA** irradiada hasta 1000 kGy disuelta en (95:5)%<sub>vol</sub> TPH/n-octanol, pre-equilibrada con HNO<sub>3</sub> 3 M

En las muestras degradadas de **UAM-069** (Figura 107) se han identificado dieciséis fragmentos de los cuales, los fragmentos **2** y **12** se identificaron previamente en las muestras degradadas por hidrólisis. Los fragmentos de degradación radiolítica **13** y **15** se forman principalmente por ruptura del grupo éter y los fragmentos **10**, **11** y **21** por ruptura del enlace C-N de la amida. Se identificaron también los fragmentos **17**, **18** y **19** derivados de oxidaciones en la posición bencílica y los fragmentos **14** y **16**, que al igual que sucede con los fragmentos **8** y **9** de **TODGA**, tienen lugar a partir de rupturas de los fragmentos anteriores.



**Figura 107.-** Cromatograma de HPLC-MS y principales productos de degradación de **UAM-069** irradiada hasta 1000 kGy disuelta en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol, pre-equilibrada con HNO<sub>3</sub> 3 M

En el caso de **UAM-081** (Figura 108) se han identificado nueve fragmentos de los cuales los fragmentos **Me-1**, **3**, **25** y **26** han sido identificados previamente en las muestras degradadas por hidrólisis. Tanto los fragmentos **4** y **5**, también encontrados en las muestras degradadas por radiólisis de **TODGA** y **UAM-069**, como los fragmentos **22**, **23** y **24** proceden de la ruptura del grupo éter.



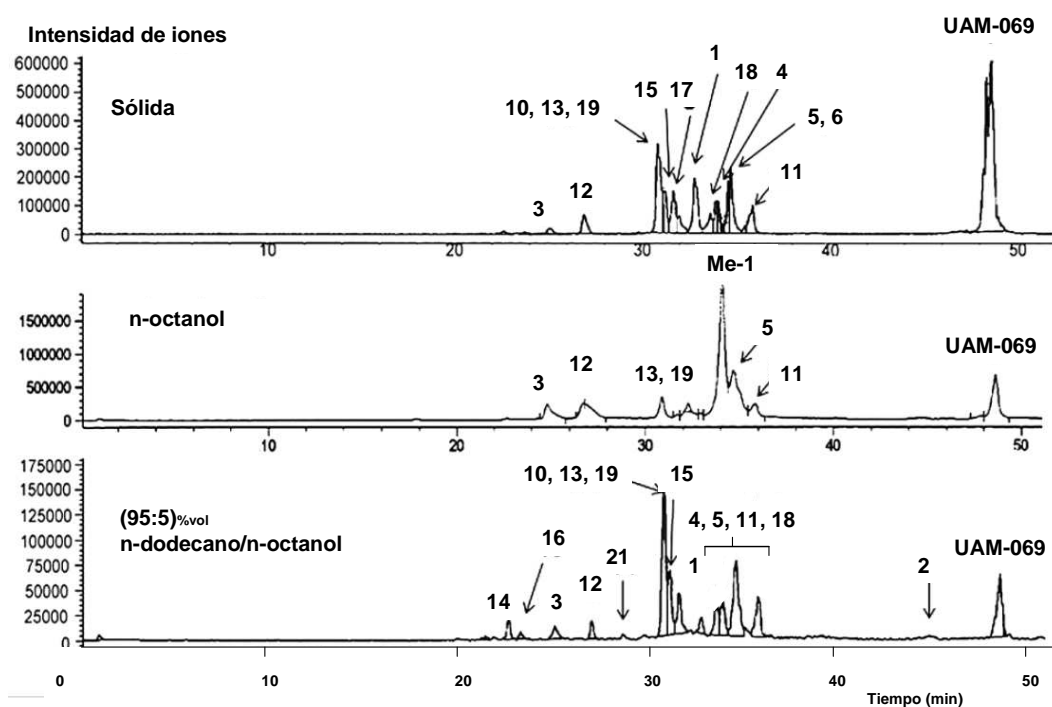
**Figura 108.-** Cromatograma de HPLC-MS y principales productos de degradación de **UAM-081** irradiada hasta 1000 kGy disuelta en (95:5) $\%_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol, pre-equilibrada con  $\text{HNO}_3$  3 M

Una vez identificados los fragmentos de degradación de las disoluciones de **TODGA**, **UAM-069** y **UAM-081** degradadas en (95:5) $\%_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol, se decidió analizar las muestras degradadas de **UAM-069** en 100 $\%_{\text{vol}}$  n-octanol, ya que su capacidad de extracción disminuye considerablemente, en comparación con las muestras degradadas sólidas y en (95:5) $\%_{\text{vol}}$  TPH/n-octanol (Figura 96).

En la Figura 109 se muestran los cromatogramas de las muestras de **UAM-069** degradada sólida, en 100%vol n-octanol y en (95:5)%vol n-dodecano<sup>237</sup>/n-octanol se observa una disminución significativa del pico correspondiente a **UAM-069**, cuando se emplea disolvente, especialmente n-octanol, mostrando la muestra irradiada sólida una mayor resistencia a la irradiación.

Se observa en los tres casos la aparición de los mismos picos cromatográficos, indicando la formación de los mismos fragmentos de degradación, aunque en distintas proporciones relativas, en función de las condiciones experimentales de irradiación. Este hecho justificaría los valores de la capacidad de extracción mostrados en la Figura 96.

A la vista de lo observado en los cromatogramas de la Figura 109, se consideró necesario sintetizar cada uno de los fragmentos de degradación para, por un lado corroborar las estructuras asignadas en los cromatogramas, determinar su concentración en las muestras degradadas y conocer su capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III), ya que es muy probable que alguno o algunos de ellos presenten capacidad de extracción similar a la **bisDGA** de partida.



Disolución orgánica: **UAM-069** irradiada sólida o en disolución a una concentración 0.1 M en 100%vol n-octanol o en (95:5)%vol n-dodecano/n-octanol.

Disolución acuosa:  $[\text{HNO}_3] = 3 \text{ M}$ .

**Figura 109.-** Cromatogramas de la disolución orgánica de **UAM-069** irradiada hasta 1000 kGy (3.5 kGy/h) en diferentes condiciones experimentales

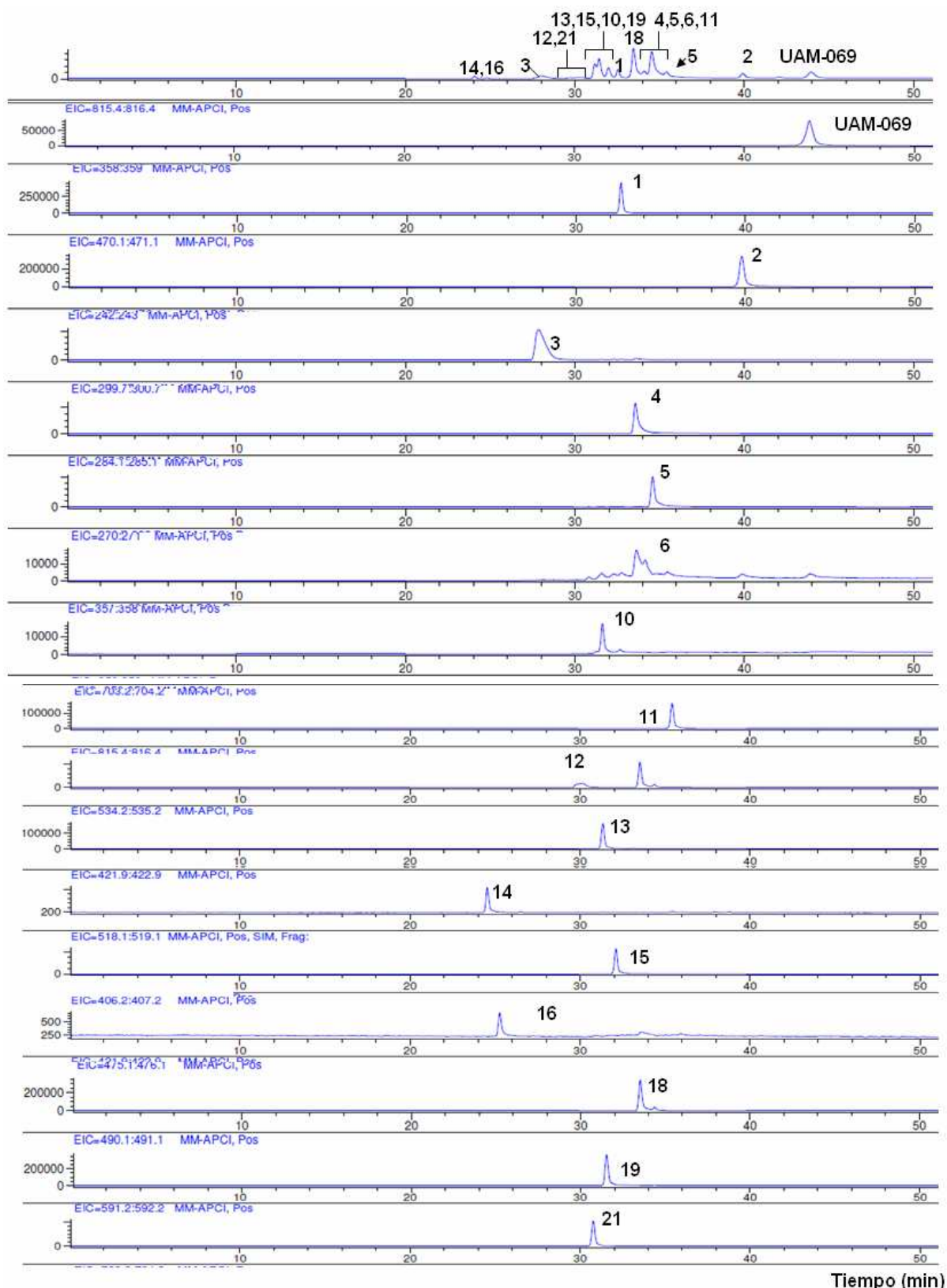
<sup>237</sup> Aunque los disolventes TPH y n-dodecano tienen un comportamiento similar, se decidió irradiar estas muestras en n-dodecano de elevada pureza, para evitar en un principio las interferencias de posibles impurezas presentes en las muestras de TPH. En análisis posteriores por HPLC-MS se comprobó que la pureza de las muestras de TPH es comparable a la del n-dodecano.

#### 5.3.4. Verificación estructural y cuantificación de las disoluciones degradadas

Una vez identificados los fragmentos de degradación de **TODGA**, **UAM-069** y **UAM-081** se decidió sintetizar cada uno de ellos para verificar sus estructuras comparando los tiempos de retención y los espectros de masas de los picos cromatográficos con los de la muestra degradada de ligando.

Es necesario indicar que no pudo llevarse a cabo la cuantificación de las disoluciones degradadas de **UAM-081** por problemas en la síntesis del fragmento **25**, que es además precursor de los compuestos **26** y **27**, por lo que de aquí en adelante sólo se tendrán en cuenta las muestras de **TODGA** y **UAM-069**. Los procedimientos de síntesis de los fragmentos de **TODGA** y **UAM-069** se describen en el ANEXO IV de esta Memoria y fueron realizados en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica de la UAM e ICIQ, bajo la dirección de la Prof<sup>a</sup>. Pilar Prados y el Prof. Javier de Mendoza.

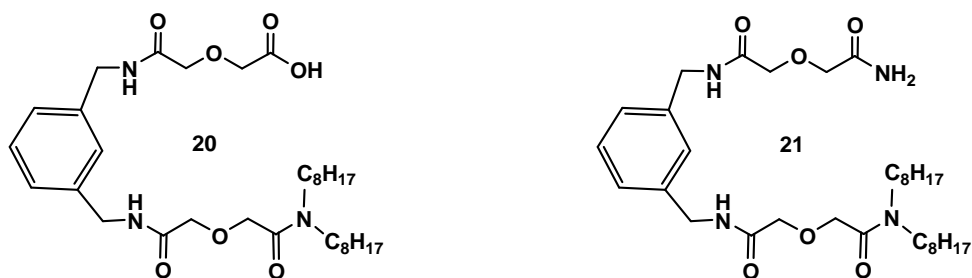
En la Figura 110 se compara el cromatograma correspondiente a la muestra de **UAM-069** disuelta en (95:5)<sub>%vol</sub> n-dodecano/n-octanol e irradiada hasta 1000 kGy con los correspondientes cromatogramas de cada uno de los fragmentos de degradación sintetizados. Se observa que los tiempos de retención de cada uno de los fragmentos sintetizados se corresponden con los de los picos cromatográficos asignados, así como sus correspondientes espectros de masas.



**Figura 110.-** Cromatogramas de la muestra irradiada hasta 1000 kGy de **UAM-069** disuelta en (95:5)%vol n-dodecano/n-octanol y de algunos de los fragmentos de degradación sintetizados (**UAM-069**, **1**, **2**, **3**, **4**, **5**, **6**, **10**, **11**, **12**, **13**, **14**, **15**, **16**, **18**, **19** y **21**)



Solamente en el caso del fragmento **20** (Figura 111) no existió correspondencia de los tiempos de retención entre los cromatogramas por lo que se decidió sintetizar el compuesto **21**, el cual difiere del fragmento **20** en una unidad de masa, coincidiendo en este caso los tiempos de retención y el espectro de masas con los de la muestra degradada inicial. Se siguió la misma metodología para la verificación de las estructuras de los fragmentos de degradación identificados en las muestras degradadas de **TODGA**, pero no se exponen aquí al ser la mayoría de sus fragmentos coincidentes con los de **UAM-069**.



**Figura 111.-** Estructura de los fragmentos **20** y **21**

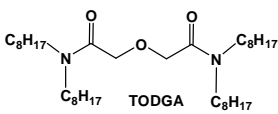
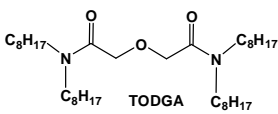
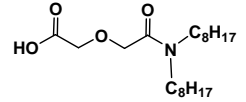
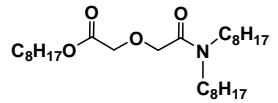
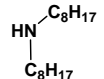
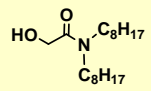
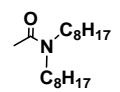
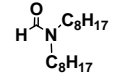
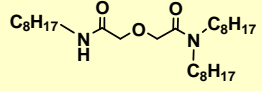
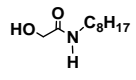
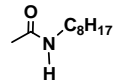
Una vez verificadas las estructuras asignadas a los fragmentos de degradación se evaluó su capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III) para determinar su posible contribución a la capacidad de extracción de las muestras degradadas. Para ello se prepararon disoluciones de cada uno de los fragmentos a una concentración 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 29 para **TODGA** y Tabla 30 para **UAM-069**.

En el caso de **TODGA** (Tabla 29) sólo los fragmentos **4** y **7**, mostraron valores de los coeficientes de distribución mayores que 1 tanto para Am(III) como para Eu(III), siendo interesante destacar que el fragmento **7** es el único de los fragmentos de degradación de **TODGA** que mantiene la estructura de **DGA** en su molécula, lo que explicaría su mayor capacidad de extracción.

**Tabla 29.-** Capacidad de extracción de **TODGA** y sus fragmentos de degradación

Disolución orgánica: [TODGA] o [Fragmento] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

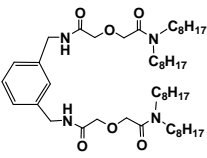
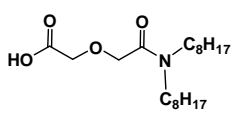
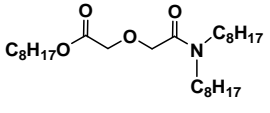
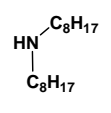
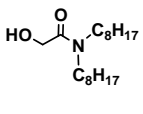
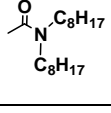
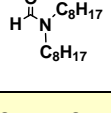
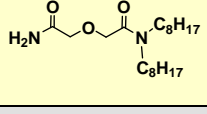
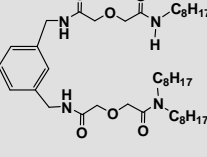
Referencia	Estructura	D <sub>Am</sub>	D <sub>Eu</sub>
TODGA Sin Irradiar		677	1130
TODGA Irradiada		41	183
1		0.071	0.18
2		≤ 0.001	≤ 0.001
3		≤ 0.001	≤ 0.001
4		1.5	1.6
5		≤ 0.001	≤ 0.001
6		≤ 0.001	≤ 0.001
7		3	30
8		0.05	0.05
9		≤ 0.001	≤ 0.001

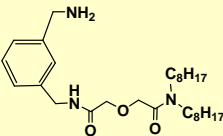
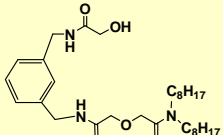
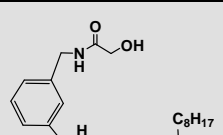
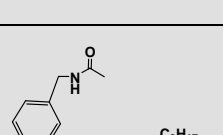
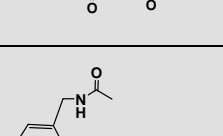
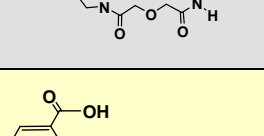
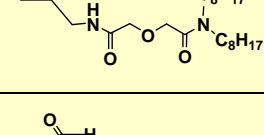
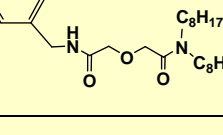
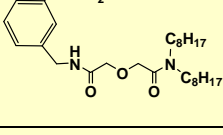
En la Tabla 30 se muestran los valores de los coeficientes de distribución obtenidos con **UAM-069** y con sus fragmentos de degradación. Se observa que aquellos que presentan elevados coeficientes de distribución mantienen un grupo **DGA** intacto en su molécula. En el caso de los fragmentos **11**, **14**, **15** y **16** se observó formación de tercera fase, por lo que no se pudo evaluar su capacidad de extracción.

**Tabla 30.-** Capacidad de extracción de **UAM-069** y sus fragmentos de degradación

Disolución orgánica: [**UAM-069**] o [**Fragmento**] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Disolución acuosa: [HNO<sub>3</sub>] = 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivalen a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

Referencia	Estructura	D <sub>Am</sub>	D <sub>Eu</sub>
<b>UAM-069</b> Sin irradiar		~600	~1000
<b>UAM-069</b> Irradiada		180	780
<b>1</b>		0.071	0.18
<b>2</b>		≤ 0.001	≤ 0.001
<b>3</b>		≤ 0.001	≤ 0.001
<b>4</b>		1.5	1.6
<b>5</b>		≤ 0.001	≤ 0.001
<b>6</b>		≤ 0.001	≤ 0.001
<b>10</b>		74	277
<b>11</b>		Formación de tercera fase	

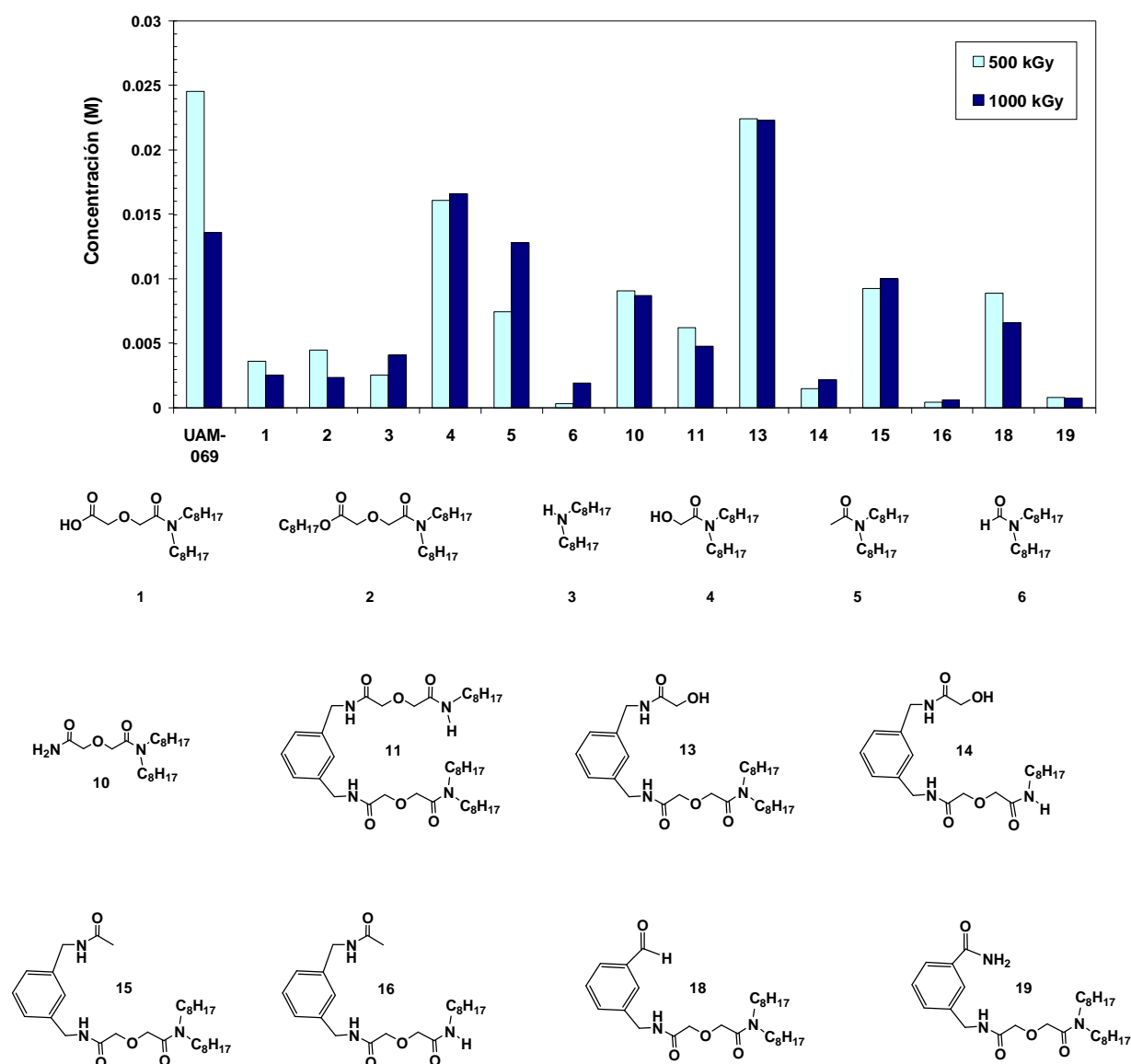
12		125	526
13		313	433
14		Formación de tercera fase	
15		Formación de tercera fase	
16		Formación de tercera fase	
17		50	300
18		30	150
19		232	>1000
21		262	245

La cuantificación de la concentración de los fragmentos de degradación en las muestras degradadas se realizó mediante rectas de calibrado, ya que la altura de los picos cromatográficos depende de la intensidad de iones y ésta de la capacidad de ionización del compuesto analizado. Teniendo en cuenta que la concentración de ligando en las muestras sometidas a irradiación e hidrólisis fue de 0.1 M se considera que la concentración máxima a la que se podrían encontrar cada uno de los fragmentos en las disoluciones degradadas será del orden de 0.1 M. Debido a la sensibilidad de la técnica HPLC-MS, fue necesario diluir las muestras 1:200 ó 1:500 para su análisis, por lo que las rectas de calibrado se realizaron hasta 1.0 mM, considerando las concentraciones 0.1 mM, 0.5 mM y 1.0 mM. El coeficiente de regresión de las rectas de calibrado en todos los casos fue igual o superior a 0.99 (ANEXO III).

#### 5.3.4.1. Muestras degradadas de UAM-069

Se cuantificaron los fragmentos de degradación de **UAM-069** en muestras irradiadas a 500 kGy y 1000 kGy disueltas en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol, pre-equilibrado con HNO<sub>3</sub> 3 M, para conocer el efecto de la dosis absorbida. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 112 y los valores correspondientes se recogen en la Tabla 56 del ANEXO III. No se muestran los valores de concentración de los fragmentos **12**, **17** y **21** por ser inferiores al límite de determinación ( $LD \leq 0.001$  M).

Se observa que la concentración de **UAM-069** disminuye al aumentar la dosis gamma absorbida y la correspondiente a los fragmentos de menor tamaño (**3**, **4**, **5** y **6**) aumenta a medida que los fragmentos de mayor tamaño se degradan. Es interesante destacar que la concentración de los fragmentos **4** y **13** no varía cuando la dosis gamma aumenta de 500 kGy a 1000 kGy, lo que parece indicar que son más resistentes a la radiación que los demás fragmentos de degradación. Esta circunstancia es importante ya que ambos extraen Am(III) y Eu(III), fragmento **4** (Tabla 29,  $D_{Am} = 1.5$  y  $D_{Eu} = 1.6$ ) y fragmento **13** (Tabla 30,  $D_{Am} = 313$  y  $D_{Eu} = 433$ ).



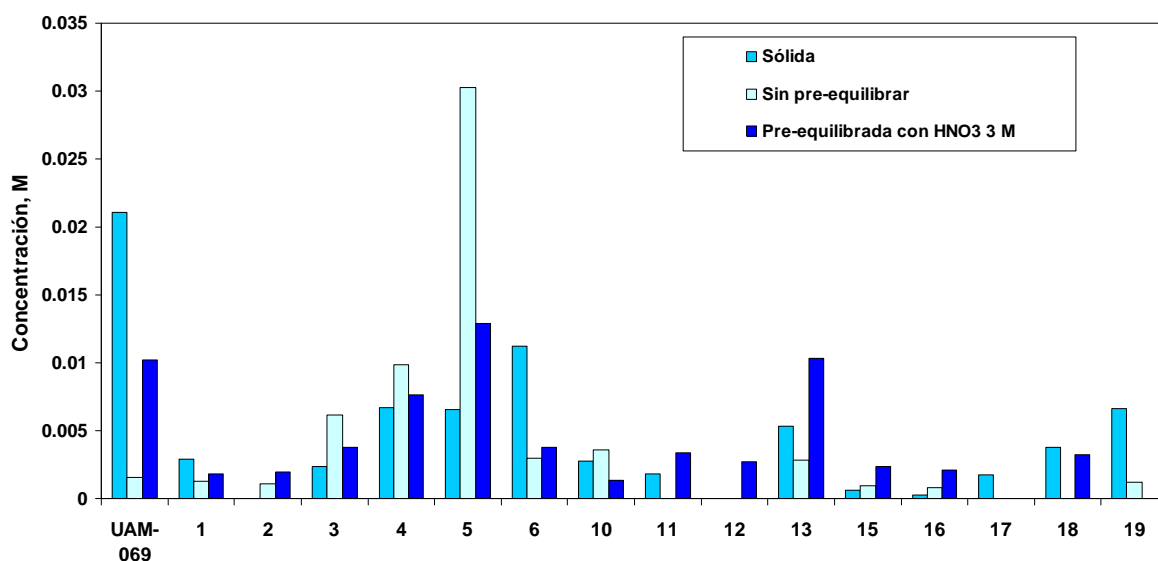
**Figura 112.-** Concentración de **UAM-069** y de sus fragmentos de degradación después de ser irradiada hasta 500 kGy y 1000 kGy en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

Para conocer la influencia de la presencia de ácido nítrico en la degradación por irradiación, se irradiaron hasta 1000 kGy muestras de **UAM-069** sólidas y disueltas en (95:5)<sub>%vol</sub> n-dodecano/n-octanol, pre-equilibradas con HNO<sub>3</sub> 3 M y sin pre-equilibrar. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 113 y los valores correspondientes se recogen en la Tabla 57 del ANEXO III. No se muestran los valores de concentración de los fragmentos **14** y **21** por ser inferiores al límite de determinación (LD ≤ 0.001 M).

Se observa que la mayor concentración de **UAM-069** sin degradar se obtiene cuando la muestra es irradiada sólida, lo que se sugería en la relación de las alturas de los picos en el cromatograma de la Figura 109. En las muestras no pre-equilibradas el fragmento mayoritario es el fragmento **5**, que es uno de los de menor tamaño, en cambio en presencia de ácido nítrico, su concentración disminuye a la mitad y se observa un aumento en la

concentración del fragmento **13**, que es uno de los fragmentos cuya concentración permanecía constante con la dosis absorbida.

En contra de lo que cabría esperar, cuando las muestras se irradiaron disueltas, la mayor concentración de **UAM-069** se obtuvo en las muestras pre-equilibradas con  $\text{HNO}_3$  3 M, que deberían haber sufrido mayor degradación al combinarse los efectos de hidrólisis y radiólisis, por lo que parece que la presencia de ácido nítrico tiene un efecto protector sobre la molécula de ligando.



Disolución orgánica: **UAM-069** irradiada sólida o disuelta a 0.1 M en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol, sin pre-equilibrar o pre-equilibrada con  $\text{HNO}_3$  3 M.

**Figura 113.-** Concentración de **UAM-069** y de sus fragmentos de degradación después de ser irradiada hasta 1000 kGy

#### 5.3.4.2. Muestras degradadas de TODGA

A la vista de los resultados obtenidos en la cuantificación de los fragmentos de degradación de **UAM-069** y teniendo en cuenta los estudios recogidos en la bibliografía sobre las diferentes vías de degradación del compuesto **TODGA** en función de las condiciones experimentales de irradiación,<sup>231,232</sup> se decidió estudiar el efecto de la presencia de ácido nítrico en la degradación de **TODGA**.

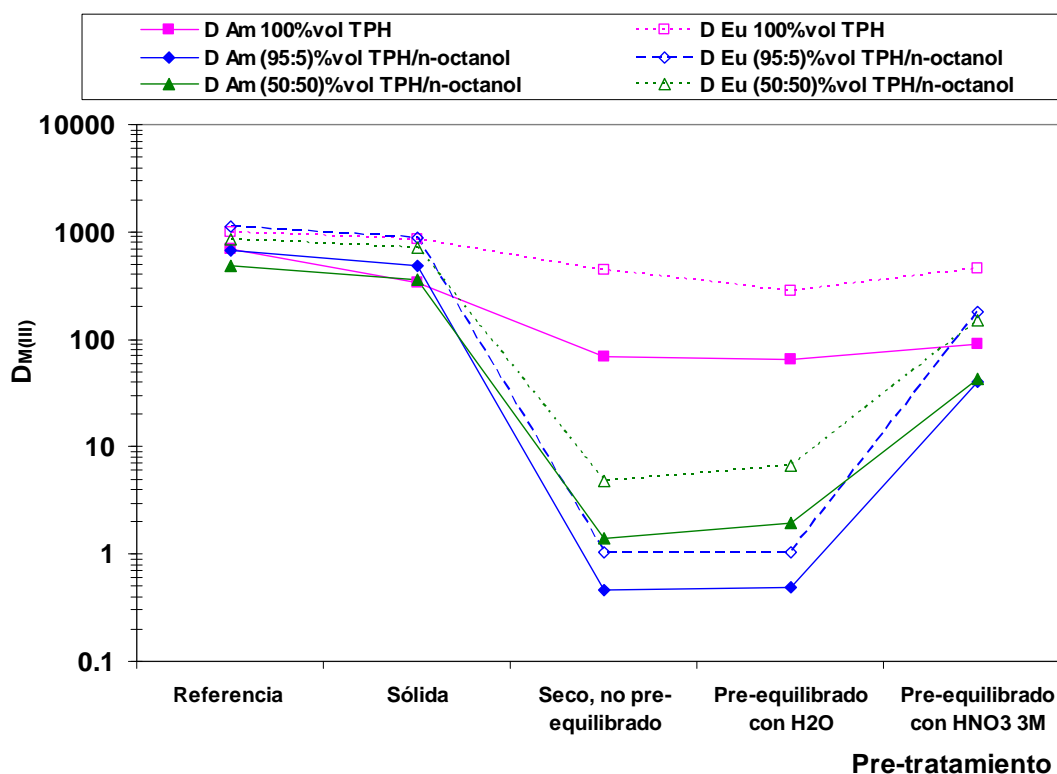
Para determinar si el efecto protector observado en los análisis de las muestras de **UAM-069** es debido a la presencia de ácido nítrico o de agua, se decidió estudiar la degradación de **TODGA**, que además de ser el compuesto de referencia es la molécula más sencilla, en las siguientes condiciones:

- Disolvente seco, según procedimiento del apartado 3.2.2.
- Disolvente pre-equilibrado con  $\text{H}_2\text{O}$ , sin presencia de  $\text{HNO}_3$
- Disolvente pre-equilibrado con  $\text{HNO}_3$  3 M

Los disolventes considerados son: 100%vol TPH, (95:5)%vol TPH/n-octanol y (50:50)%vol TPH/n-octanol.

Una vez las muestras se irradiaron a 1000 kGy, se determinó su capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III) cuyos valores del coeficiente de distribución se muestran en la Figura 114, los datos correspondientes a dicha figura se recogen en la Tabla 58 del ANEXO III. Se observa que cuando **TODGA** es irradiada disuelta en TPH no hay diferencias significativas de su capacidad de extracción en las distintas condiciones ensayadas, debido a que no se extrae ácido nítrico ni agua dada la polaridad del TPH, por lo que estos pre-tratamientos tienen poca incidencia en la degradación de la disolución orgánica.

Sin embargo cuando las muestras son irradiadas disueltas en las mezclas TPH/n-octanol, los coeficientes de distribución disminuyen drásticamente cuando se utiliza disolvente seco o pre-equilibrado con agua, mientras que cuando las muestras son pre-equilibradas con HNO<sub>3</sub> 3 M estos valores son comparables a los obtenidos en 100%vol TPH, sugiriendo el efecto protector del ácido nítrico durante la irradiación.



Disolución orgánica: **TODGA** de referencia, irradiada sólida y 0.1 M en 100%vol TPH, (95:5) %vol TPH/n-octanol y (50:50) %vol TPH/n-octanol en disolvente seco, pre-equilibrado con H<sub>2</sub>O, o pre-equilibrado con HNO<sub>3</sub> 3 M.

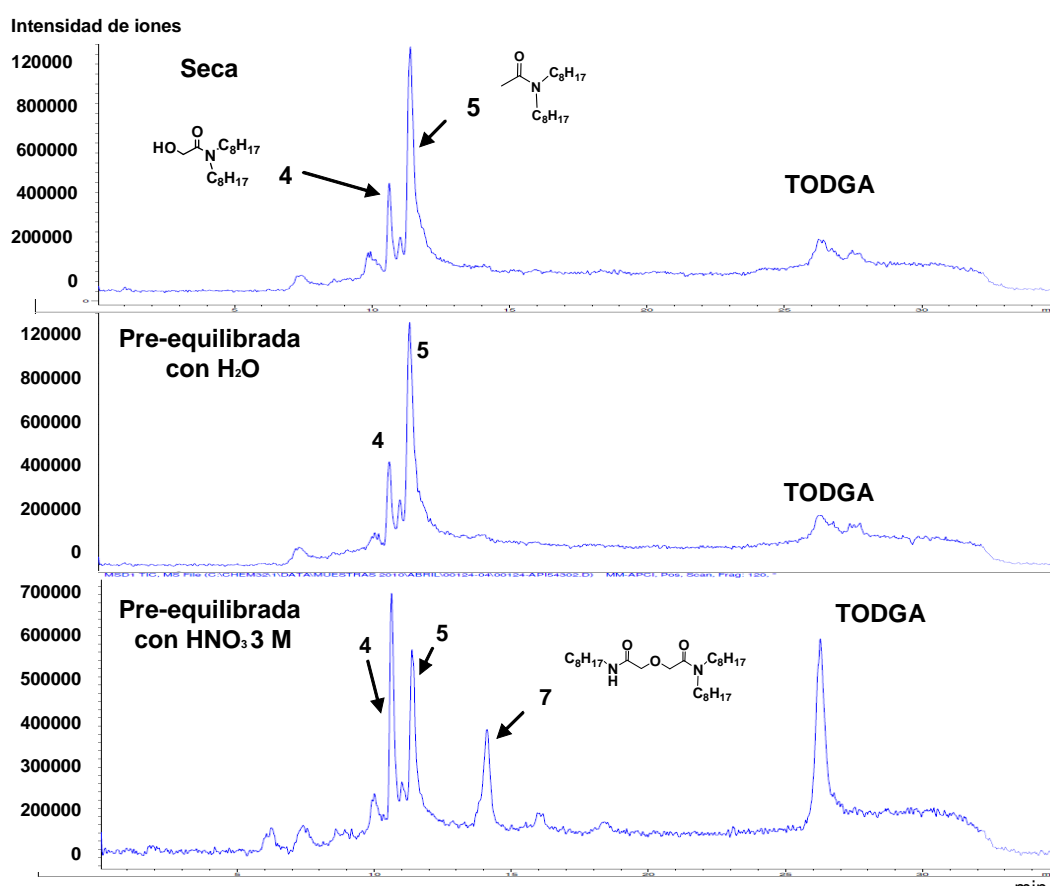
Disolución acuosa: HNO<sub>3</sub> 3 M trazada con <sup>241</sup>Am y <sup>152</sup>Eu (1000 Bq/mL que equivale a 10<sup>-8</sup> M y 10<sup>-10</sup> M, respectivamente).

**Figura 114.-** Coeficientes de extracción de Am(III) y Eu(III) obtenidos con muestras de **TODGA** irradiadas a 1000 kGy en diferentes disolventes con distintos pre-tratamientos



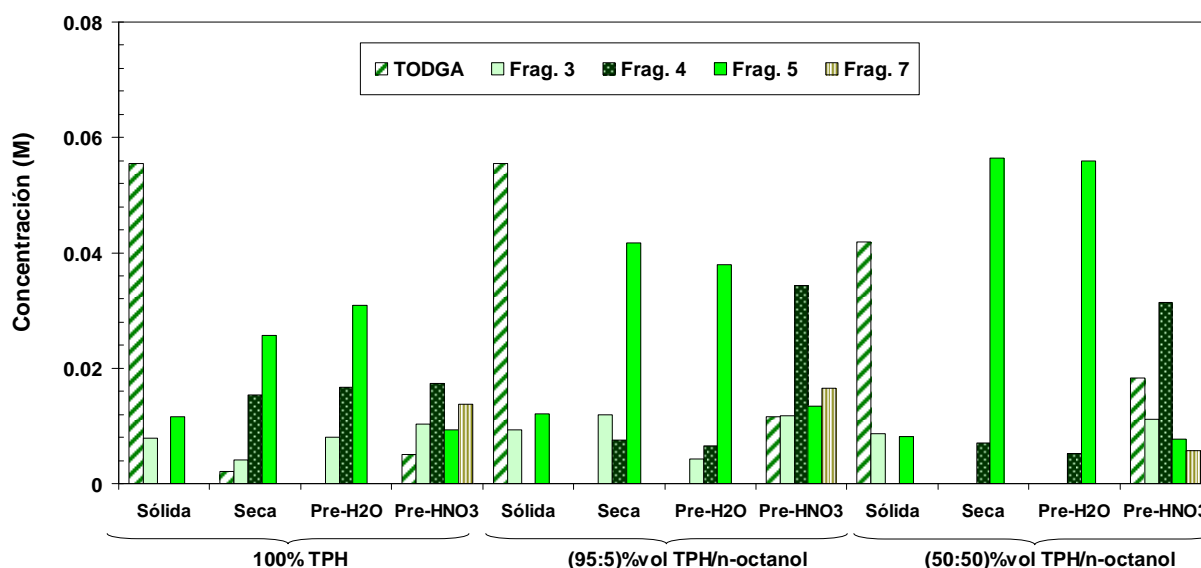
La Figura 115 muestra los cromatogramas de las muestras disueltas en (95:5)%vol TPH/n-octanol. Cuando se emplea disolvente seco o pre-equilibrado con H<sub>2</sub>O, el pico cromatográfico correspondiente a **TODGA** sufre una disminución importante. Sin embargo, cuando las muestras fueron pre-equilibradas con HNO<sub>3</sub> 3 M se observa el pico cromatográfico claramente definido, indicando la presencia de una cantidad significativa de ligando.

Es interesante destacar, a la vista de las alturas relativas de los picos cromatográficos, que las proporciones de los fragmentos de degradación dependen del pre-tratamiento del disolvente. Así en ausencia de ácido nítrico el fragmento mayoritario es el fragmento **5** y en presencia de ácido se observa una disminución de su concentración y un aumento de la concentración del fragmento **4**. Estos resultados coinciden con lo observado en el caso del estudio con **UAM-069**.



**Figura 115.-** Cromatogramas de **TODGA** irradiada hasta 1000 kGy disuelta en (95:5)%vol TPH/n-octanol empleando diferentes pre-tratamientos

Los resultados del análisis cuantitativo de los fragmentos de degradación presentes en todas las muestras ensayadas se muestran en la Figura 116. Los datos correspondientes a dicha figura se recogen en la Tabla 59 del ANEXO III.



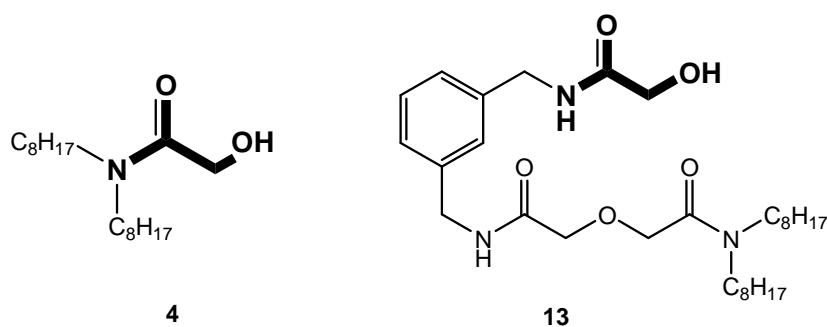
Disolución orgánica: 0.1 M de **TODGA** en 100%vol TPH, (95:5)%vol y (50:50)%vol TPH/n-octanol en diferentes condiciones experimentales, irradiada sólida o en disolución empleando disolvente seco, pre-equilibrado con H<sub>2</sub>O o pre-equilibrado con HNO<sub>3</sub> 3 M.

**Figura 116.-** Concentración de **TODGA** y sus fragmentos de degradación mayoritarios después de haber sido irradiada hasta 1000 kGy en diferentes condiciones experimentales

La mayor cantidad de **TODGA** se encontró en las muestras irradiadas sólidas como en el caso de **UAM-069**. Dentro de las muestras irradiadas en disolución, la mayor concentración de **TODGA** se encontró en las muestras pre-equilibradas con HNO<sub>3</sub> 3 M y dentro de ellas en las muestras disueltas en (50:50)%vol TPH/n-octanol, que es la mezcla de disolventes en la que se extrae más cantidad de ácido nítrico en el pre-equilibrado (apartado 5.1.2.). La concentración de los fragmentos de degradación **1**, **2**, **6**, **8** y **9** es inferior al límite de determinación ( $LD \leq 0.001$  M).

Hay que destacar que en todas las muestras irradiadas con disolvente seco y pre-equilibrado con agua, independientemente de la proporción de n-octanol, se obtienen proporciones de los fragmentos de degradación similares, siendo **5** el fragmento mayoritario. Esta proporción es diferente a la encontrada en las muestras pre-equilibradas con HNO<sub>3</sub> 3 M, donde es mayoritaria la formación del fragmento **4**, tal y como se sugiere en los cromatogramas de la Figura 115.

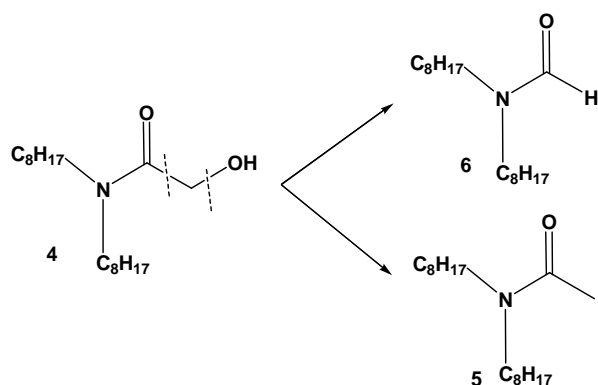
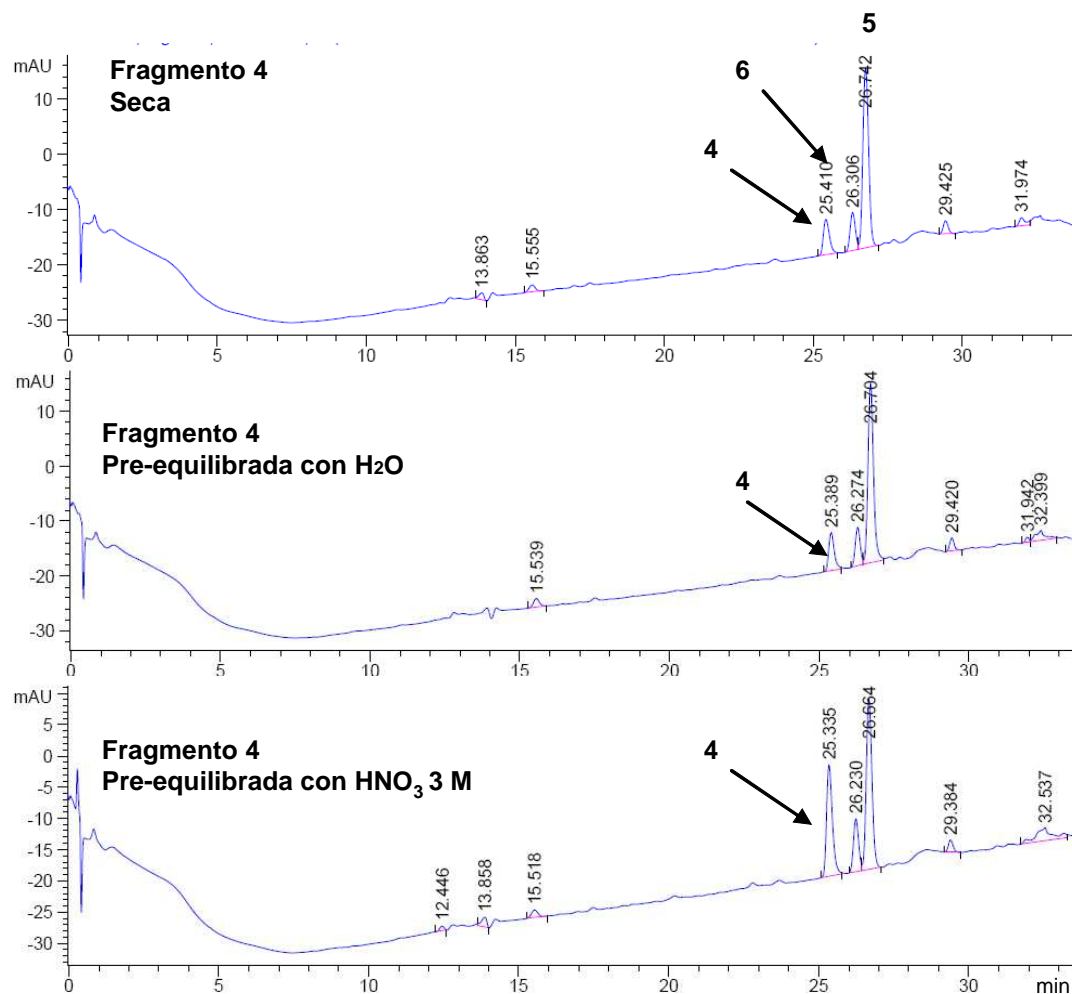
De todos los fragmentos encontrados en los estudios de estabilidad de **TODGA** y **UAM-069** los fragmentos mayoritarios **4** y **13** son muy interesantes porque su concentración no varía al aumentar la dosis gamma absorbida de 500 kGy a 1000 kGy (Figura 112), además de ser los fragmentos que muestran mayores coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) (Tabla 29 y Tabla 30, respectivamente). Ambos fragmentos poseen un grupo 2-hidroxiacetamida en su estructura (Figura 117), por lo que se decidió estudiar en más detalle la influencia de este grupo funcional sobre el aumento de la estabilidad de las moléculas durante el proceso de irradiación, especialmente en presencia de ácido nítrico.



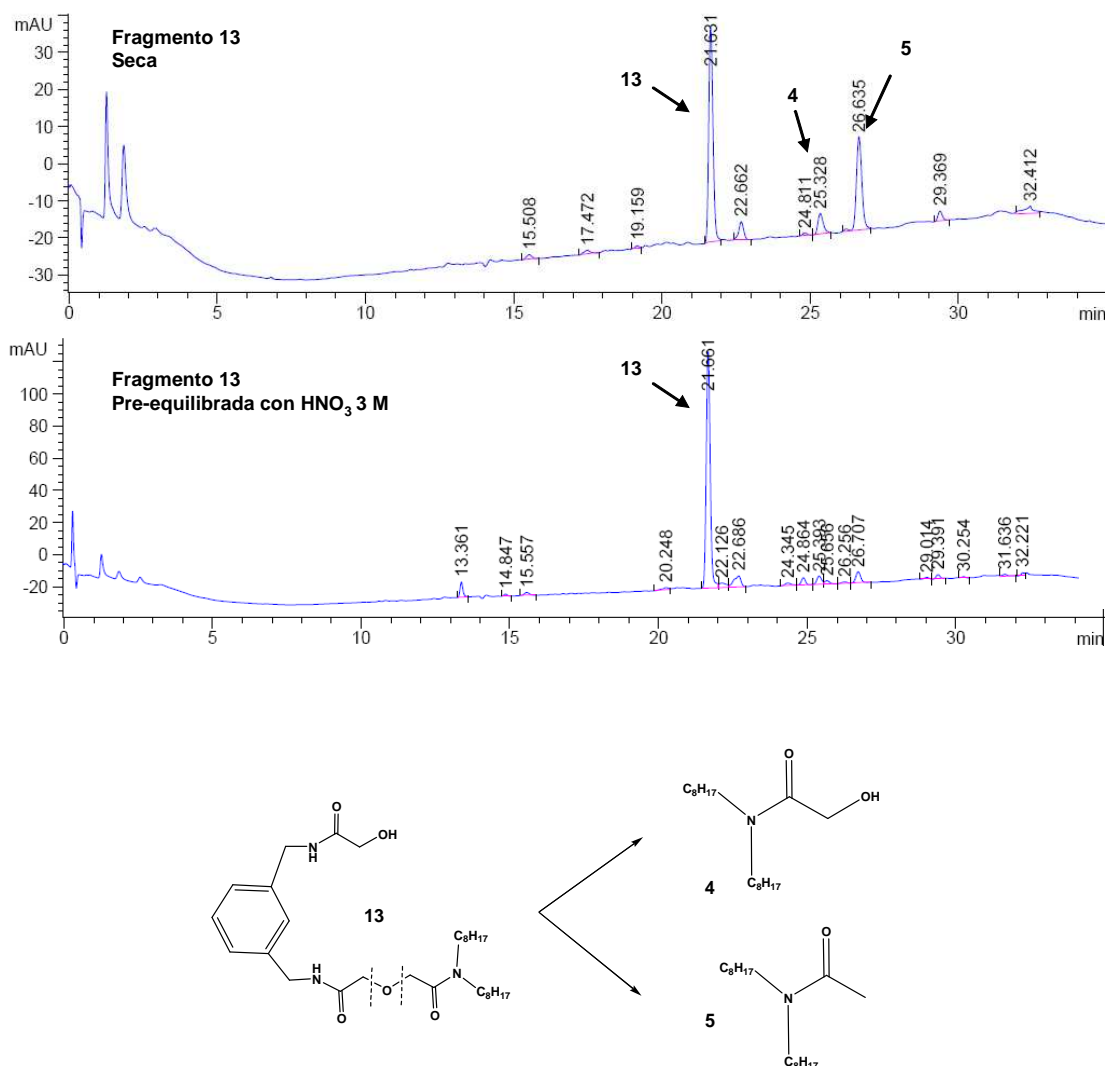
**Figura 117.- Estructuras de los fragmentos 4 y 13**

Los fragmentos **4** y **13** se irradiaron en las mismas condiciones que **TODGA** y **UAM-069**, es decir, en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol empleando los mismos pre-tratamientos; disolvente seco, pre-equilibrado con H<sub>2</sub>O o pre-equilibrado con HNO<sub>3</sub> 3 M hasta recibir una dosis gamma de 1000 kGy. En el caso del fragmento **13** por disponer de poca cantidad de compuesto sólo se llevó a cabo la irradiación con disolvente seco y pre-equilibrado con HNO<sub>3</sub> 3 M.

En los cromatogramas correspondientes a las muestras irradiadas del fragmento **4** (Figura 118) y del fragmento **13** (Figura 119), se observa que la altura del pico cromatográfico varía ligeramente en función del pre-tratamiento realizado, y permanece especialmente elevada cuando las muestras fueron pre-equilibradas con HNO<sub>3</sub> 3 M, como ocurría con **TODGA** y **UAM-069**.

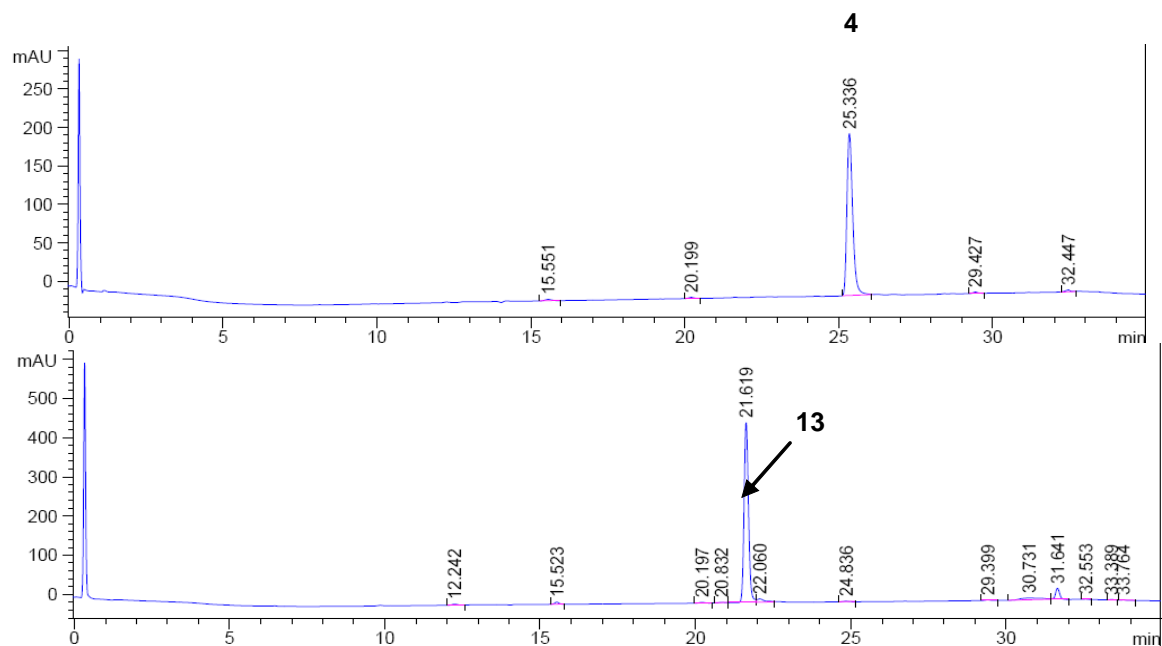


**Figura 118.-** Cromatogramas de muestras del fragmento 4 irradiadas hasta 1000 kGy disueltas en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol con diferentes pre-tratamientos



**Figura 119.-** Cromatogramas de muestras del fragmento **13** irradiadas hasta 1000 kGy disueltas en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol con diferentes pre-tratamientos

El análisis de las muestras de envejecimiento, pre-equilibradas con HNO<sub>3</sub> 3 M, al cabo de tres meses (Figura 120) indicaron que ambos fragmentos son estables a la hidrólisis, por lo que se puede concluir que la estructura química de **4** y **13**, es estable frente a la hidrólisis y radiólisis, pudiendo ser precursores de gran interés para una nueva familia de compuestos extractantes en condiciones de elevada acidez y campo de irradiación intenso.



**Figura 120.-** Cromatogramas de muestras de los fragmentos **4** y **13** disueltas en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol y pre-equilibradas con HNO<sub>3</sub> 3 M después de 3 meses

## **6. CONCLUSIONES**

### **CONCLUSIONS**





## CONCLUSIONES

1. Se han realizado estudios de extracción del complejo  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  con cinco compuestos macrocíclicos de nueva síntesis y diecinueve compuestos macrocíclicos comerciales. Los valores más altos del coeficiente de distribución se obtuvieron con el compuesto de nueva síntesis **CE-METHOXI-24C8** en ciclohexanona en medio alcalino y con el compuesto comercial **AZA18C6**, tanto en medio ácido como en medio básico, empleando la mezcla (30:70)<sub>%vol</sub> TBP/n-dodecano o ciclohexanona.
2. Se ensayaron dieciocho nuevos compuestos **bisDGA** para co-extraer An(III) y Ln(III), donde los grupos **DGA** están unidos por un espaciador rígido (anillo aromático) o flexible (cadena alquílica y oxoalquílica), de los que **UAM-069** (grupos **DGA** en posición *meta*), **UAM-076** (grupos **DGA** en posición *para*) y **UAM-081** (grupos **DGA** unidos por una cadena oxoalquílica), mostraron los mejores resultados de capacidad de extracción y solubilidad en los disolventes alifáticos de aplicabilidad industrial.
3. Para los estudios de los nuevos compuestos **bisDGA** recogidos en esta Memoria, se tomó como referencia el compuesto diglicolamida **TODGA**.
4. Las cinéticas de extracción y re-extracción de An(III) y Ln(III) mostradas por los tres compuestos **bisDGA** elegidos (**UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081**) son muy rápidas, alcanzándose el equilibrio de extracción en los primeros cinco minutos de contacto, lo que es importante dado que los tiempos de residencia en los contactores centrífugos son muy cortos.
5. Los coeficientes de distribución de An(III) y Ln(III), obtenidos con los tres compuestos **bisDGA** estudiados, aumentan con la concentración de ácido nítrico hasta 3 M, manteniéndose a partir de este valor prácticamente constante, siendo ésta la concentración típica de las disoluciones de RLAA procedentes del proceso PUREX.
6. Con los tres compuestos **bisDGA** estudiados, se puso de manifiesto que es necesario modificar la fase orgánica con un 5<sub>%vol</sub> de n-octanol para suprimir la formación de tercera fase a concentraciones de  $\text{HNO}_3 \geq 3 \text{ M}$ , como sucede con el compuesto **TODGA**.
7. Para los tres compuestos **bisDGA** estudiados la extracción de An(III) y Ln(III) está más favorecida cuando disminuye la polaridad del disolvente, obteniéndose con la mezcla (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol los valores más altos de los coeficientes de distribución, al contrario de lo que sucede en el caso del compuesto **TODGA**.
8. La estequiometría del complejo predominante, formado en el proceso de extracción, es de dos moléculas de **bisDGA** por catión metálico, lo que coincide con la estequiometría encontrada en la bibliografía para **TODGA** ( $\text{ML}_4$ ), si se considera que

los dos grupos **DGA** de la molécula **bisDGA** participan en la formación del complejo. Hasta la fecha no se han podido llevar a cabo estudios cristalográficos que corroboren esta hipótesis.

9. Los tres compuestos **bisDGA** estudiados presentan suficiente capacidad de carga para extraer cuantitativamente todos los An(III) y Ln(III) presentes en la disolución RLAA procedente del proceso PUREX.
10. Con los tres compuestos **bisDGA** estudiados es posible extraer selectivamente An(III) y Ln(III) en presencia de los demás elementos presentes en el RLAA, en HNO<sub>3</sub> 3 M, añadiendo 0.2 M de ácido oxálico y 0.05 M de HEDTA, necesarios para prevenir la co-extracción de Zr(IV) y Pd(II). En el caso de disoluciones de RLAA en HNO<sub>3</sub> 4 M se puso de manifiesto que el ácido oxálico se descompone, siendo necesario encontrar, para estas condiciones, un ligando sustituto que evite la co-extracción de Zr(IV).
11. Los resultados de selectividad de extracción indican que los tres compuestos **bisDGA** estudiados presentan algunas ventajas frente a **TODGA**, como por ejemplo menor extracción de Sr(II), lo que simplificará el número de etapas totales del proceso de extracción.
12. La re-extracción de An(III) y Ln(III) está termodinámicamente favorecida empleando ácido nítrico diluido, sin necesidad de adicionar a la fase acuosa de re-extracción agentes complejantes que complicarían el proceso siguiente de separación selectiva de An(III) y Ln(III) (proceso SANEX).
13. Entre la etapa de extracción y re-extracción es necesaria una etapa de lavado de la disolución orgánica con HNO<sub>3</sub> 1 M para eliminar los PF que han sido co-extraídos junto con An(III) y Ln(III). En el caso de **UAM-081** se requiere la adición de 0.2 M de ácido oxálico en esta etapa de lavado para eliminar el Zr(IV) extraído y conseguir la separación efectiva entre PF y An(III) y Ln(III).
14. Los estudios de estabilidad frente a la hidrólisis indicaron que los coeficientes de distribución de An(III) y Ln(III) obtenidos con los tres compuestos **bisDGA** estudiados no varían en función del tiempo de contacto permanente, durante al menos 30 días, con disoluciones de HNO<sub>3</sub> 3 M en mezclas (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol, al igual que sucede en el caso del compuesto **TODGA**.
15. La determinación de la cantidad de ligando remanente en las disoluciones degradadas por hidrólisis indicó la presencia del 91.8% de la cantidad de **TODGA** inicial al cabo de 18 días de contacto permanente con una disolución acuosa de HNO<sub>3</sub> 3 M, confirmándose su estabilidad frente a la hidrólisis. Para **UAM-069** y **UAM-081** se encontró el 18.6% y el 28.0%, respectivamente, de la cantidad inicial después de 42 días de contacto.

16. En el análisis de las muestras de degradación por hidrólisis se identificaron tres fragmentos de degradación de **TODGA**, dos fragmentos de degradación de **UAM-069** y cuatro fragmentos de degradación de **UAM-081**, procedentes principalmente de la ruptura hidrolítica del grupo amida.
17. Los estudios de estabilidad frente a la radiólisis indicaron que cuando las muestras son irradiadas sólidas, la estabilidad de los compuestos **bisDGA** en términos de capacidad de extracción, es prácticamente igual a la del compuesto **TODGA**. Cuando los compuestos **bisDGA** y **TODGA** se irradiaron disueltos, se observó una clara influencia del disolvente.
18. En el análisis de las muestras degradadas por radiólisis se identificaron ocho fragmentos de degradación de **TODGA**, dieciséis fragmentos de degradación de **UAM-069** y nueve fragmentos de degradación de **UAM-081**, procedentes de la ruptura de los enlaces C-C, C-N y C-O. Algunos de estos fragmentos fueron identificados previamente en las respectivas muestras degradadas por hidrólisis.
19. Para corroborar las estructuras identificadas se sintetizaron cada uno de los fragmentos de degradación identificados de **TODGA** y **UAM-069** y se comprobaron sus tiempos de retención en los cromatogramas, así como los espectros de masas.
20. Se cuantificó la concentración de cada uno de ellos en las muestras degradadas mediante rectas de calibrado y se evaluó su capacidad de extracción de Am(III) y Eu(III).
21. En el caso de **UAM-069**, aunque se observa una disminución importante de la concentración de ligando, las muestras degradadas mantienen una elevada capacidad de extracción debido a la formación de fragmentos que mantienen un grupo **DGA** intacto en su molécula y que presentan coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) similares a los de la **bisDGA** original, pudiendo considerarse un comportamiento similar en el caso de las demás **bisDGA**.
22. Se ha encontrado que la presencia de ácido nítrico en las disoluciones orgánicas durante el proceso de irradiación tiene un efecto protector sobre las moléculas de **TODGA** y **UAM-069**, disminuyendo la degradación de las mismas con respecto a las muestras irradiadas en ausencia o presencia de agua. En estas condiciones se obtienen los mismos fragmentos de degradación que en ausencia de ácido nítrico pero en distinta proporción.
23. Entre todos los fragmentos de degradación de **TODGA** y de **UAM-069**, se ha identificado una estructura basada en el grupo 2-hidroxiacetamida, estable frente a la degradación por hidrólisis y radiólisis, que podría ser tomada en cuenta como precursor de una nueva familia de compuestos para el desarrollo de procesos de separación de An(III) y Ln(III).



## CONCLUSIONS

1. It has been studied five newly synthesised macrocyclic compounds and nineteen commercial crown ethers for the extraction of the complex  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ . The highest distribution ratio value with the newly synthesised compounds was obtained with **CE-METHOXY-24C8** in cyclohexanone in an alkaline medium. Among the commercial compounds, **AZA18C6**, shows the best extraction capacity of  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$ , both in acidic and in alkaline medium, using (30:70)<sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane and cyclohexanone, respectively.
2. Eighteen new **bisDGA** compounds were tested for An(III) and Ln(III) extraction. The best results of extraction capacity and solubility in aliphatic solvents for industrial application were found with compounds **UAM-069** and **UAM-076** with the **DGA** groups linked by an aromatic ring in *meta* and *para* positions, respectively and with compound **UAM-081** with the **DGA** group linked by an oxoalkyl chain.
3. For all the studies of the new **bisDGA** compounds referred in this Thesis, **TODGA** was considered the reference compound.
4. The An(III) and Ln(III) extraction and back-extraction kinetics for the three **bisDGA** compounds chosen are fast enough, reaching the extraction equilibrium in the first five minutes of contact, which is important because of the contact time in the centrifugal contactors is very short.
5. The distribution ratio values of An(III) and Ln(III), obtained with the three **bisDGA** compounds studied, increase with nitric acid concentration up to 3 M, which is the typical concentration of the high active solutions from the PUREX process, keeping constant at higher nitric acid concentrations.
6. It was shown that it is necessary to modify the organic phase with 5<sub>%vol</sub> n-octanol to suppress the third phase formation at concentrations of nitric acid higher than 3 M, as it happens with **TODGA**.
7. The extraction of An(III) and Ln(III) is favored by decreasing the solvent polarity, resulting the highest values of the distribution ratio in (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol, which is the opposite in the case of **TODGA**.
8. The stoichiometry of the dominating complex, calculated by “*slope analysis*”, is two **bisDGA** molecules by metal cation, which is in agreement with the stoichiometry found in the literature for **TODGA** (ML<sub>4</sub>), considering that the two **DGA** groups in the **bisDGA** molecules are involved in the complex formation. So far, it has not been possible to perform crystallographic studies to corroborate this hypothesis.

9. The three **bisDGA** compounds studied shown enough loading capacity to quantitatively extract all An(III) and Ln(III) presents in high active solutions from the PUREX process.
10. An(III) and Ln(III) can be selectively extracted with the three **bisDGA** compounds studied, from high active solutions in 3 M HNO<sub>3</sub>, adding 0.2 M oxalic acid and 0.05 M HEDTA, in order to prevent the co- extraction of Zr(IV) and Pd(II). In case of high active solutions of 4 M HNO<sub>3</sub> the oxalic acid is decomposed, being necessary to find a suitable ligand to prevent Zr(IV) co-extraction.
11. The three **bisDGA** compounds studied have shown some advantages over **TODGA**, such as lower extraction of Sr(II), which would simplify the number of total stages of the extraction process.
12. The back-extraction of An(III) and Ln(III) is thermodynamically favored using dilute nitric acid without addition of masking agents that would complicate the next separation process between An(III) and Ln(III) (SANEX process).
13. Among the extraction and back-extraction steps, it is required to wash the organic solution with 1 M HNO<sub>3</sub> (scrubbing step) to remove the fission products co-extracted along with An(III) and Ln(III). For **UAM-081** compound, it is necessary to add 0.3 M of oxalic acid in the scrubbing step to remove the co-extracted Zr(IV) and to achieve the effective separation between fission products and An(III) and Ln(III).
14. The stability studies against hydrolysis indicated that the Am(III) and Eu(III) distribution ratios obtained with the three **bisDGA** compounds studied in (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol not vary with the time of constant contact with an aqueous solution of 3 M HNO<sub>3</sub>, for at least 30 days, as it happens with **TODGA**.
15. After 18 days of permanent contact with 3 M HNO<sub>3</sub>, the 91.8% of the initial amount of **TODGA** remains in the degraded solution, confirming its stability against hydrolysis. It was also observed a high stability towards hydrolytic degradation for **UAM-069** and **UAM-081**. It was found 18.6% and 28.0% of the initial amount of them after 42 days of contact, respectively.
16. The characterization of the degraded samples by hydrolysis indicated the presence of three degradation fragments of **TODGA**, two degradation fragments of **UAM-069**, and four degradation fragments of **UAM-081**, produced mainly by hydrolytic cleavage of the amide group.
17. When **bisDGA** samples were irradiated solid, their stability in terms of extraction capacity is almost equal to **TODGA**, however when irradiated **bisDGA** samples were irradiated in solution, there was observed a clear influence of the solvent.

18. In the characterization of the degraded samples by radiolysis there were identified eight degradation fragments of **TODGA**, sixteen degradation fragments of **UAM-069** and nine degradation fragments of **UAM-081**, produced mainly by cleavage of C-C, C-N and C-O bonds. Few of them were previously identified in the respective degraded samples by hydrolysis.
19. Each identified degradation compound were synthesised and their structures were corroborated by checking the retention times in the chromatograms and by their mass spectra.
20. The concentration of each degradation fragment was determined in the degraded solutions by means of calibration curves. Their Am(III) and Eu(III) extraction capacity was also evaluated.
21. Although there was a significant decrease of the concentration of the **bisDGA** compounds in the respective degraded samples, they show very high Am(III) and Eu(III) extraction capacity, due to the formation of degradation fragments with, at least, one of the **DGA** groups in their structure.
22. It was found that the presence of nitric acid in the organic solutions during irradiation has a protective effect by decreasing the degradation of the ligand molecules. The same degradation fragments are formed in absence or presence of nitric acid, although in different relative proportions.
23. Among all **TODGA** and **UAM-069** identified degradation fragments, there was found a structure, based on the 2-hydroxiacetamide group, which is stable against hydrolysis and radiolysis. This structure will be investigated in more detail since it could be a precursor of a new family of compounds for the development of An(III) and Ln(III) separation processes.





## **ANEXOS**

### **Información adicional relativa a:**

*Additional information related to:*

- **Anexo I: Extraction study of Tc**
- **Anexo II: Estudio de la optimización de la formulación de las disoluciones orgánica y acuosa**
- **Anexo III: Estudio de estabilidad frente a la hidrólisis y radiólisis**
- **Anexo IV: Síntesis de los fragmentos de degradación**



## **ANEXO I: Extraction study of Tc**

### Experimental data

- Technetium distribution ratios obtained in acidic and alkaline media with the newly synthesised macrocyclic compounds (Table 31 and Table 32, respectively).
- Technetium distribution ratios obtained in acidic and alkaline media with the commercial crown ethers (Table 33 and Table 34, respectively).



**Table 31.-** Technetium distribution ratios obtained with the newly synthesised macrocyclic compounds in acidic medium (1 M HNO<sub>3</sub>)

	Tol	Tol/Ac	MIK	TBP/dod
<b>CE-METHOXI-24C8</b>	-	-	≤ 0.0010	0.0026
<b>CE-iodo- 24C8</b>	-	-	≤ 0.0010	0.0033
<b>R-1</b>	-	-	≤ 0.0010	0.0028
<b>R-2</b>	-	-	≤ 0.0010	0.0038
<b>R-3</b>	-	-	≤ 0.0010	0.0029

Tol=Toluene, Tol/Ac=(80:20)%vol Toluene/acetone, MIK=Metyl Isobutyl ketona, TBP/dod=(30:70)%vol TBP/n-dodecane

**Table 32.-** Technetium distribution ratios obtained with the newly synthesised macrocyclic compounds in alkaline medium (2 M KOH)

	MIK	Cy	Cy+AA	o-X	N	N/A
<b>CE-METHOXI-24C8</b>	0.0013	0.0120	0.0018	0.0020	≤ 0.0010	0.0044
<b>CE-iodo- 24C8</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>R-1</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>R-2</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>R-3</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-

MIK=Metyl Isobutyl ketona; Cy=Cyclohexanone; Cy+AA=Cyclohexanone + 0.5 M Ascorbic acid o-X=o-xylene; N=Nitrobenzene; N/A=(80:20)%vol Nitrobenzene/acetone

**Table 33.-** Technetium distribution ratios obtained with the commercial CE in acidic medium (1 M HNO<sub>3</sub>)

	<b>Tol</b>	<b>Tol/Ac</b>	<b>MIK</b>	<b>TBP/dod</b>
<b>12C4</b>				
<b>12C4</b>	-	-	≤ 0.0010	0.0038
<b>AZA 12C4</b>	-	-	0.0016	0.0035
<b>DIAZA 12C4</b>	-	-	0.0015	0.0028
<b>15C5</b>				
<b>15C5</b>	-	-	0.0015	0.0037
<b>AZA15C5</b>	-	-	0.0016	0.0040
<b>DIAZA CYDN 15C5</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0014	0.0044
<b>18C6</b>				
<b>18C6</b>	-	-	0.0017	0.0029
<b>DC18C6</b>	-	-	-	-
<b>DB18C6</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0017	0.0030
<b>AZA18C6</b>			0.0016	0.0039
<b>ACID 18C6</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0015	0.0030
<b>THIA 18C6</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0015	0.0022
<b>AMINO BENZO 18C6</b>	-	-	0.0015	0.0036
<b>AMINO DB18C6</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0019	0.0025
<b>DIAZA CYCLO 18C6</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0016	-
<b>24C8</b>				
<b>DIAZA COSANE 24C8</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0014	0.0031
<b>DB24C8</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0016	0.0029
<b>DC24C8</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0016	0.0031
<b>30C10</b>				
<b>30C10</b>	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0016	≤ 0.0010

Tol=Toluene, Tol/Ac=(80:20)<sub>%vol</sub> Toluene/acetone, MIK= Metyl Isobutyl ketona, TBP/dod=(30:70)<sub>%vol</sub> TBP/n-dodecane.

**Table 34.-** Technetium distribution ratios obtained with the commercial CE in alkaline medium (2 M KOH)

	MIC	CH	CH+AA	o-X	N	N/A
<b>12C4</b>						
<b>12C4</b>	0.0014	-	-	-	-	-
<b>AZA 12C4</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>DIAZA 12C4</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>15C5</b>						
<b>15C5</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>AZA15C5</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>DIAZA CYDN 15C5</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>18C6</b>						
<b>18C6</b>	0.0012	0.0089	0.0071	≤ 0.0010	0.0018	0.0036
<b>DC18C6</b>	-	0.0160	0.0019	-	0.0019	-
<b>DB18C6</b>	0.0023	0.0110	0.0059	≤ 0.0010	0.0019	0.0025
<b>AZA18C6</b>	0.0011	0.0240	0.0081	≤ 0.0010	0.0019	0.0038
<b>ACID 18C6</b>	≤ 0.0010	-	-	≤ 0.0010	-	-
<b>THIA 18C6</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>AMINO BENZO 18C6</b>	0.0016	0.0180	0.0150	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0040
<b>AMINO DB18C6</b>	0.0020	0.0110	0.0067	≤ 0.0010	0.0021	0.0040
<b>DIAZA CYCLO 18C6</b>	≤ 0.0010	-	-	-	-	-
<b>24C8</b>						
<b>DIAZA COSANE 24C8</b>	0.0015	0.0150	0.0019	0.0011	≤ 0.0010	0.0039
<b>DB24C8</b>	0.0013	0.0080	0.0018	0.0015	≤ 0.0010	0.0037
<b>DC24C8</b>	0.0021	0.0130	0.0019	0.0010	≤ 0.0010	0.0038
<b>30C10</b>						
<b>30C10</b>	0.0023	0.0141	0.0017	≤ 0.0010	≤ 0.0010	0.0037

MIK= Metyl Isobutyl ketona, Cy=Cyclohexanone, Cy+AA=Cyclohexanone + 0.5 M Ascorbic acid, o-X=o-xylene, N=Nitrobenzene, N/A=(80:20)%vol Nitrobenzene/acetone.





## **ANEXO II: Estudio de la optimización de la formulación de las disoluciones orgánica y acuosa**

### **Datos experimentales**

- Búsqueda de condiciones óptimas para la co-extracción de An(III) y Ln(III) con **UAM-076** (Tabla 35 a la Tabla 40).
- Influencia de la acidez de la disolución acuosa en la selectividad de co-extracción de An(III) y Ln(III) con **UAM-069**, **UAM-076** y **UAM-081** (Tabla 41 a la Tabla 46).
- Re-extracción de los elementos co-extraídos por **UAM-081** empleando ácido oxálico en la etapa de lavado (Tabla 47).



### Búsqueda de condiciones óptimas para la co-extracción de An(III) y Ln(III)

**Tabla 35.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M, 0M de HEDTA y cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4M), con 0.1 M de UAM-076 en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M		0	0	0	0	0
[Ácido oxálico], M		0	0.1	0.2	0.3	0.4
Elemento		Coeficiente de distribución				
An(III) y Ln(III)	<sup>241</sup> Am	836	852	990	728	750
	<sup>152</sup> Eu	1178	1117	1223	1113	1002
	Ce	530	570	419	442	445
	Eu	230	250	250.	230	230
	Gd	950	970	970	870	890
	La	305	410	280	253	304
	Nd	940	1156	826	877	887
	Pr	1030	1050	1005	1050	1070
	Sm	1190	1250	1250	1130	1130
	Y	630	670	690	630	630
Elementos mayoritarios	Ba	0.069	0.082	0.064	0.055	0.041
	Fe	0.017	0.017	0.014	0.015	0.015
	Mo	0.063	0.046	0.056	0.056	0.066
	Na	0.218	0.182	0.123	0.033	0.017
	Pd	6.38	2.49	1.48	1.07	1.24
	Ru	0.178	0.159	0.126	0.103	0.105
	Sr	0.894	0.930	0.950	0.731	0.763
	Zr	188	1.53	0.181	0.061	0.028
Demás elementos	Ag	0.024	0.022	0.019	0.024	0.023
	Cd	0.068	0.057	0.040	0.043	0.043
	Cr	0.098	0.055	0.031	0.040	0.071
	Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Cu	0.145	0.055	0.038	0.104	0.072
	Ni	0.040	0.014	0.012	0.013	0.009
	Rb	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	Rh	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003
	Sb	0.087	0.080	0.071	0.071	0.071
	Se	0.059	0.063	0.057	0.056	0.059
	Sn	0.031	0.031	0.028	0.028	0.029
	Te	0.003	0.002	0.002	0.002	0.002

**Tabla 36.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 4 M, 0M de HEDTA y cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4M), con 0.1 M de UAM-076 en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M		0	0	0	0	0
[Ácido oxálico], M		0	0.1	0.2	0.3	0.4
Elemento		Coeficiente de distribución				
An(III) y Ln(III)	<sup>241</sup> Am	859	622	701	735	834
	<sup>152</sup> Eu	683	463	558	642	534
	Ce	797	788	818	783	743
	Eu	1250	1250	1250	1250	1150
	Gd	1250	1150	1250	1150	1150
	La	239	261	278	286	342
	Nd	843	1102	1063	1090	1067
	Pr	1095	775	795	765	735
	Sm	1050	990	990	930	930
	Y	731	751	751	731	691
Elementos mayoritarios	Ba	0.020	0.021	0.019	0.018	0.018
	Fe	0.057	0.042	0.042	0.056	0.062
	Mo	0.097	0.049	0.051	0.055	0.061
	Na	0.081	0.077	0.081	0.079	0.079
	Pd	1.03	0.538	0.402	0.196	0.178
	Ru	0.175	0.146	0.124	0.097	0.084
	Sr	0.647	0.753	0.807	0.679	0.688
	Zr	74.7	28.1	8.20	2.43	1.03
Demás elementos	Ag	0.030	0.038	0.037	0.034	0.034
	Cd	0.109	0.115	0.113	0.113	0.098
	Cr	0.023	0.025	0.025	0.028	0.018
	Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Cu	0.098	0.129	0.177	0.153	0.242
	Ni	0.013	0.022	0.013	0.019	0.022
	Rb	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Rh	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Sb	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Se	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Sn	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
	Te	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001

**Tabla 37.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M, 0.05M de HEDTA y cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4M), con 0.1 M de UAM-076 en (95:5)%vol TPH/n-octanol

[HEDTA], M		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
[Ácido oxálico], M		0	0.1	0.2	0.3	0.4
Elemento		Coeficiente de distribución				
An(III) y Ln(III)	<sup>241</sup> Am	889	733	<b>782</b>	873	911
	<sup>152</sup> Eu	1106	1155	<b>1160</b>	1228	1176
	Ce	377	325	<b>335</b>	269	231
	Eu	115	125	<b>115</b>	125	125
	Gd	135	135	<b>135</b>	135	145
	La	201	154	<b>151</b>	185	103
	Nd	895	932	<b>922</b>	932	958
	Pr	865	885	<b>875</b>	885	915
	Sm	565	585	<b>575</b>	575	555
	Y	345	355	<b>355</b>	355	365
Elementos mayoritarios	Ba	0.081	0.056	<b>0.057</b>	0.078	0.057
	Fe	0.013	0.012	<b>0.013</b>	0.013	0.013
	Mo	0.075	0.055	<b>0.062</b>	0.072	0.078
	Na	0.084	0.082	<b>0.038</b>	0.058	0.027
	Pd	0.056	0.077	<b>0.072</b>	0.074	0.060
	Ru	0.117	0.085	<b>0.066</b>	0.057	0.052
	Sr	0.887	0.863	<b>0.910</b>	0.887	0.859
	Zr	51.5	1.15	<b>0.164</b>	0.050	0.022
Demás elementos	Ag	0.080	0.074	<b>0.077</b>	0.067	0.074
	Cd	0.060	0.047	<b>0.028</b>	0.033	0.034
	Cr	0.054	0.062	<b>0.051</b>	0.075	0.074
	Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	<b>≤ 0.001</b>	≤ 0.001	≤ 0.001
	Cu	0.050	0.080	<b>0.080</b>	0.083	0.114
	Ni	0.017	0.011	<b>0.017</b>	0.021	0.010
	Rb	0.004	0.004	<b>0.004</b>	0.004	0.004
	Rh	0.004	0.004	<b>0.004</b>	0.004	0.004
	Sb	0.111	0.083	<b>0.083</b>	0.083	0.083
	Se	0.063	0.071	<b>0.077</b>	0.067	0.111
	Sn	0.104	0.104	<b>0.078</b>	0.080	0.053
	Te	0.003	0.003	<b>0.003</b>	0.003	0.003

**Tabla 38.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  4 M, 0.05M de HEDTA y cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), con 0.1 M de UAM-076 en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
[Ácido oxálico], M		0	0.1	0.2	0.3	0.4
Elemento		Coeficiente de distribución				
An(III) y Ln(III)	<sup>241</sup> Am	1288	1766	1505	1143	1012
	<sup>152</sup> Eu	1173	1123	1069	1009	791
	Ce	1032	1111	1032	1004	989
	Eu	1150	1250	1150	1050	1050
	Gd	1050	1150	1050	1050	950
	La	273	292	313	330	322
	Nd	919	994	1283	1255	884
	Pr	1080	875	820	805	810
	Sm	1040	990	980	950	960
	Y	740	760	770	751	765
Elementos mayoritarios	Ba	0.038	0.032	0.031	0.026	0.026
	Fe	0.016	0.016	0.016	0.017	0.032
	Mo	0.084	0.058	0.060	0.061	0.072
	Na	0.018	0.018	0.018	0.019	0.019
	Pd	0.023	0.025	0.023	0.023	0.021
	Ru	0.185	0.209	0.184	0.198	0.202
	Sr	0.642	0.703	0.841	0.623	0.722
	Zr	208	26.3	5.97	1.92	1.01
Demás elementos	Ag	0.014	0.025	0.025	0.020	0.013
	Cd	0.118	0.113	0.115	0.100	0.094
	Cr	0.024	0.011	0.008	0.006	0.006
	Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Cu	0.128	0.159	0.232	0.200	0.232
	Ni	0.010	0.024	0.015	0.012	0.117
	Rb	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Rh	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Sb	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Se	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Sn	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Te	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001

**Tabla 39.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M, 0.1 M de HEDTA y cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M), con 0.1 M de UAM-076 en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
[Ácido oxálico], M		0	0.1	0.2	0.3	0.4
Elemento		Coeficiente de distribución				
An(III) y Ln(III)	<sup>241</sup> Am	715	679	821	608	720
	<sup>152</sup> Eu	1058	942	1186	1117	1031
	Ce	554	627	610	610	635
	Eu	115	115	115	115	115
	Gd	135	135	135	135	135
	La	267	279	292	292	302
	Nd	1010	990	1083	1055	980
	Pr	845	845	875	865	865
	Sm	555	555	565	565	565
	Y	335	345	345	355	345
Elementos mayoritarios	Ba	0.080	0.067	0.073	0.078	0.088
	Fe	0.013	0.013	0.014	0.013	0.013
	Mo	0.069	0.045	0.059	0.068	0.092
	Na	0.013	0.013	0.013	0.015	0.015
	Pd	0.048	0.045	0.046	0.046	0.045
	Ru	0.110	0.078	0.064	0.066	0.064
	Sr	0.995	0.964	1.13	1.20	1.45
	Zr	16.1	0.500	0.114	0.057	0.023
Demás elementos	Ag	0.087	0.077	0.077	0.077	0.074
	Cd	0.062	0.039	0.048	0.050	0.081
	Cr	0.096	0.136	0.111	0.091	0.108
	Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Cu	0.006	0.004	0.005	0.006	0.003
	Ni	0.004	0.006	0.006	0.005	0.005
	Rb	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	Rh	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	Sb	0.100	0.091	0.091	0.091	0.091
	Se	0.071	0.083	0.091	0.071	0.091
	Sn	0.021	0.020	0.015	0.022	0.014
	Te	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003

**Tabla 40.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA en  $\text{HNO}_3$  4 M, 0.1 M de HEDTA y cantidades crecientes de ácido oxálico (0 M, 0.1 M, 0.2 M, 0.3 M y 0.4M), y con 0.1 M de UAM-076 en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
[Ácido oxálico], M		0	0.1	0.2	0.3	0.4
Elemento		Coeficiente de distribución				
An(III) y Ln(III)	<sup>241</sup> Am	1043	1303	1373	1554	1420
	<sup>152</sup> Eu	935	1297	1089	1169	1078
	Ce	1601	1581	1591	1531	1521
	Eu	1351	1251	1251	1251	1251
	Gd	1650	1650	1550	1550	1450
	La	610	396	410	416	332
	Nd	980	990	1010	1045	990
	Pr	1025	800	805	815	755
	Sm	1005	980	990	925	890
	Y	778	760	751	765	775
Elementos mayoritarios	Ba	0.075	0.033	0.030	0.015	0.010
	Fe	0.026	0.027	0.040	0.042	0.042
	Mo	0.108	0.055	0.058	0.060	0.066
	Na	0.048	0.031	0.016	0.016	0.014
	Pd	0.050	0.024	0.026	0.026	0.022
	Ru	0.046	0.036	0.017	0.011	0.006
	Sr	0.523	0.603	0.540	0.542	0.610
	Zr	40.2	12.9	7.60	4.91	1.33
Demás elementos	Ag	3.34	3.78	2.90	3.34	2.64
	Cd	0.140	0.130	0.145	0.151	0.130
	Cr	0.026	0.021	0.023	0.038	0.045
	Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Cu	0.083	0.141	0.152	0.176	0.058
	Ni	0.100	0.050	0.031	0.033	0.020
	Rb	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Rh	1.26	1.35	1.37	1.39	1.39
	Sb	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Se	0.003	0.003	0.003	0.003	0.003
	Sn	0.194	0.211	0.179	0.229	0.216
	Te	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001



### Influencia de la acidez de la disolución acuosa en la selectividad de co-extracción de An(III) y Ln(III)

**Tabla 41.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA a diferentes concentraciones de HNO<sub>3</sub> (0.1 M - 4 M), sin agentes complejantes, con 0.1 M de **UAM-069** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M	0	0	0	0	0	0
[Ácido oxálico], M	0	0	0	0	0	0
[HNO <sub>3</sub> ], M	0.02	0.1	0.5	1.0	3.1	4.0
Elemento	Coeficiente de distribución					
<sup>241</sup> Am (gamma)	0.133	1.01	14.1	37.1	232	522
<sup>152</sup> Eu	0.401	3.35	45.0	138	518	718
<sup>241</sup> Am	0.013	0.523	13.2	36.9	360	1238
<sup>244</sup> Cm	0.028	0.660	17.6	48	632	1442
<sup>252</sup> Cf	0.200	4.11	141	397	1012	1320
Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
Fe	0.651	0.274	0.440	0.310	0.573	1.01
Mo	0.214	0.122	0.066	0.077	0.120	0.179
Pd	<b>3.41</b>	<b>2.36</b>	<b>1.85</b>	<b>2.37</b>	<b>2.72</b>	<b>1.84</b>
Rh	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
Ru	0.050	0.096	0.056	0.086	0.168	0.129
Sr	0.007	0.013	0.075	0.130	0.273	0.196
Zr	<b>2.17</b>	<b>1.80</b>	<b>5.44</b>	<b>9.84</b>	<b>11.0</b>	<b>10.5</b>

**Tabla 42.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA a diferentes concentraciones de HNO<sub>3</sub> (0.1 M - 4 M), 0.05 M de HEDTA y 0.2 M de ácido oxálico, con 0.1 M de **UAM-069** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
[Ácido oxálico], M	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
[HNO <sub>3</sub> ], M	0.02	0.1	0.5	1.0	3.1	4.0
Elemento	Coeficiente de distribución					
<sup>241</sup> Am (gamma)	0.003	0.035	3.84	20.0	241	673
<sup>152</sup> Eu	0.005	0.106	16.0	98.8	480	692
<sup>241</sup> Am	≤ 0.001	≤ 0.001	3.16	17.8	389	1200
<sup>244</sup> Cm	≤ 0.001	≤ 0.001	4.23	21.9	613	1732
<sup>252</sup> Cf	≤ 0.001	≤ 0.001	24.2	121	1212	1406
Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
Fe	0.263	0.201	0.171	0.259	0.514	0.257
Mo	0.044	0.030	0.079	0.126	0.138	0.081
Pd	<b>0.023</b>	<b>0.070</b>	<b>0.015</b>	<b>0.045</b>	<b>0.068</b>	<b>0.159</b>
Rh	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
Ru	0.018	0.018	0.023	0.049	0.117	0.112
Sr	0.005	0.012	0.069	0.125	0.272	0.204
Zr	<b>0.595</b>	<b>0.143</b>	<b>0.126</b>	<b>0.084</b>	<b>0.118</b>	<b>8.68</b>

**Tabla 43.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA a diferentes concentraciones de HNO<sub>3</sub> (0.1 M - 4 M), sin agentes complejantes, con 0.1 M de **UAM-076** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M		0	0	0	0	0	0
[Ácido oxálico], M		0	0	0	0	0	0
[HNO <sub>3</sub> ], M		0.1	0.3	0.5	1.0	3.1	4.0
Elemento		Coeficiente de distribución					
An(III) y Ln(III)	<sup>241</sup> Am	1.19	34.8	74.2	310	836	859
	<sup>152</sup> Eu	5.90	126	359	1035	1335	1490
	Ce	3.67	16.3	28.4	136.5	265	798
	Eu	4.95	820	1250	1250	1150	1250
	Gd	22.1	880	1650	1550	1750	2250
	La	1.24	1.90	3.92	16.7	152	240
	Nd	4.99	21.2	35.9	193	470	843
	Pr	4.35	22.5	63.9	804	1150	1250
	Sm	0.055	6.20	999	1550	888	890
	Y	0.158	190	690	1102	882	670
Elementos mayoritarios	Ba	0.021	0.039	0.134	0.076	0.035	0.020
	Fe	0.024	0.024	0.013	0.013	0.025	0.057
	Mo	0.010	0.057	0.074	0.082	0.055	0.097
	Na	≤ 0.001	0.033	0.031	0.018	0.200	0.081
	Pd	<b>1.10</b>	<b>1.47</b>	<b>1.35</b>	<b>1.52</b>	<b>1.94</b>	<b>1.03</b>
	Ru	0.023	0.037	0.095	0.160	0.089	0.175
	Sr	0.033	0.235	0.306	0.679	0.447	0.647
	Zr	<b>1.12</b>	<b>5.09</b>	<b>14.3</b>	<b>51.2</b>	<b>93.9</b>	<b>74.7</b>
Demás elementos	Ag	0.783	0.005	0.003	0.004	0.001	0.015
	Cd	0.003	0.003	0.074	0.089	0.034	0.109
	Cr	0.129	0.086	0.016	0.017	0.049	0.023
	Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Cu	3.87	1.80	0.558	0.292	0.108	0.098
	Ni	0.011	0.123	0.005	0.005	0.020	0.013
	Rb	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Rh	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Sb	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Se	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Sn	0.008	0.007	0.003	0.003	0.002	0.003
	Te	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001

**Tabla 44.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA a diferentes concentraciones de HNO<sub>3</sub> (0.1 M - 4 M), 0.05 M de HEDTA y 0.2 M de ácido oxálico, con 0.1 M de **UAM-076** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M		0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
[Ácido oxálico], M		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
[HNO <sub>3</sub> ], M		0.1	0.3	0.5	1.0	3.1	4.0
Elemento		Coeficiente de distribución					
An(III) y Ln(III)	<sup>241</sup> Am	1.22	30.4	69.2	309	788	805
	<sup>152</sup> Eu	6.20	122	356	999	1155	1078
	Ce	0.026	2.55	12.7	242	335	1032
	Eu	0.029	34.0	211	381	115	230
	Gd	0.014	71.0	351	691	135	210
	La	0.256	1.70	8.3	16.9	151	313
	Nd	0.082	2.25	18.3	50.1	555	1283
	Pr	0.002	3.10	20.4	48.4	875	1390
	Sm	0.045	7.35	1050	1850	575	890
	Y	0.249	230	720	1450	355	670
Elementos mayoritarios	Ba	0.034	0.035	0.055	0.106	0.057	0.031
	Fe	0.024	0.025	0.013	0.013	0.013	0.016
	Mo	0.032	0.096	0.144	0.205	0.062	0.060
	Na	0.030	0.030	0.029	0.045	0.038	0.018
	Pd	≤ 0.001	0.004	0.007	0.024	0.072	0.046
	Ru	0.022	0.036	0.076	0.138	0.066	0.184
	Sr	0.055	0.158	0.355	0.751	0.910	0.841
	Zr	0.004	0.002	0.002	0.001	0.164	5.97
Demás elementos	Ag	0.319	0.006	0.004	0.004	0.038	0.063
	Cd	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	0.040	0.028	0.115
	Cr	10.0	140	270	20.0	0.051	0.008
	Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Cu	10.0	40.0	80.0	110	0.080	0.232
	Ni	10.0	120	110	80.0	0.017	0.015
	Rb	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Rh	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Sb	0.033	0.025	0.011	0.009	0.083	≤ 0.001
	Se	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
	Sn	0.006	0.006	0.003	0.003	0.078	≤ 0.001
	Te	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001

**Tabla 45.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA a diferentes concentraciones de HNO<sub>3</sub> (0.1 M - 4 M), sin agentes complejantes, con 0.1 M de **UAM-081** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M	0	0	0	0	0	0
[Ácido oxálico], M	0	0	0	0	0	0
[HNO <sub>3</sub> ], M	0.02	0.1	0.5	1.0	3.1	4.0
Elemento	Coeficiente de distribución					
<sup>241</sup> Am (gamma)	0.180	1.40	16.9	41.9	223	286
<sup>152</sup> Eu	0.630	4.48	48.5	158	671	411
<sup>241</sup> Am	0.486	1.84	23.4	53.8	292	744
<sup>244</sup> Cm	0.696	1.90	29.2	66.5	497	1329
<sup>252</sup> Cf	4.78	13.8	183	688	1360	1693
Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
Fe	0.403	0.246	0.219	0.267	0.202	0.545
Mo	0.153	0.136	0.080	0.097	0.138	0.201
Pd	<b>4.23</b>	<b>2.86</b>	<b>2.69</b>	<b>3.67</b>	<b>3.65</b>	<b>2.46</b>
Rh	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
Ru	0.007	0.011	0.037	0.074	0.140	0.125
Sr	0.005	0.009	0.043	0.073	0.088	0.053
Zr	<b>0.491</b>	<b>0.256</b>	<b>5.69</b>	<b>10.8</b>	<b>10.5</b>	<b>9.73</b>

**Tabla 46.-** Coeficientes de distribución de los elementos presentes en una disolución simulada de RLAA a diferentes concentraciones de HNO<sub>3</sub> (0.1 M - 4 M), 0.05 M de HEDTA y 0.2 M de ácido oxálico, con 0.1 M de **UAM-081** en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

[HEDTA], M	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
[Ácido oxálico], M	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
[HNO <sub>3</sub> ], M	0.02	0.1	0.5	1.0	3.1	4.0
Elemento	Coeficiente de distribución					
<sup>241</sup> Am (gamma)	0.005	0.054	5.03	27.9	193	406
<sup>152</sup> Eu	0.012	0.173	19.8	104	427	726
<sup>241</sup> Am	≤ 0.001	0.002	4.25	20.2	170	543
<sup>244</sup> Cm	≤ 0.001	0.003	5.26	27.1	294	1462
<sup>252</sup> Cf	0.002	0.017	32.4	201	1068	1450
Cs	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
Fe	0.173	0.661	0.227	0.337	0.206	0.180
Mo	0.107	0.063	0.191	0.219	0.188	0.101
Pd	<b>0.036</b>	<b>0.036</b>	<b>0.029</b>	<b>0.041</b>	<b>0.100</b>	<b>0.178</b>
Rh	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001	≤ 0.001
Ru	0.010	0.010	0.042	0.052	0.123	0.114
Sr	0.006	0.007	0.045	0.061	0.093	0.060
Zr	<b>0.110</b>	<b>0.060</b>	<b>0.063</b>	<b>0.046</b>	<b>0.370</b>	<b>28.3</b>

**Tabla 47.-** Concentración, en mg/L, de Ba(II), Ce(IV), La(III), Mo(IV), Nd(III), Sr(II) y Zr(IV) en las distintas disoluciones acuosas del proceso de re-extracción, variando la etapa de lavado

Dis. orgánica: [UAM-081] = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Dis. acuosa: Etapa de extracción, 0.2 M ácido oxálico, 0.05 M HEDTA y RLAA en HNO<sub>3</sub> 3 M (15 min).

**Etapa de lavado:** Indicada en cada caso. Etapa de re-extracción: [HNO<sub>3</sub>] = 0.01 M (10 min).

**Etapa de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M (5 min)**

Elemento	[RLAA] inicial	[M] <sub>Org</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>
		Extracción	Extracción	Lavado	Re-ext 1	Re-ext 2	Re-ext 3
Ba(II)	111	6.10	105	3.80	1.50	0.700	≤ 0.50
Ce(IV)	154	157	≤ 0.50	≤ 0.50	3.00	61.2	76.6
La(III)	88.5	81.0	6.00	≤ 2.0	29.0	40.0	13.0
Mo(IV)	248	21.0	229	16.0	3.00	0.700	≤ 0.50
Nd(III)	230	236	≤ 0.50	≤ 0.50	68.0	110	50.0
Sr(II)	63.0	11.0	51.0	7.00	1.40	≤ 0.50	≤ 0.50
Zr(IV)	296	76.0	229	1.30	9.30	22.0	17.0

**Etapa de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M + 0.2 M ácido oxálico (30 min)**

Elemento	[RLAA] inicial	[M] <sub>Org</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>
		Extracción	Extracción	Lavado	Lavado 2	Re-ext 1	Re-ext 2
Ba(II)	111	6.10	105	2.20	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50
Ce(IV)	154	157	≤ 0.50	≤ 0.50	3.00	61.0	77.0
La(III)	88.5	81.0	6.00	≤ 2.0	29.0	40.0	13.0
Mo(IV)	248	21.0	229	16.5	3.00	1.00	≤ 0.50
Nd(III)	230	236	≤ 0.50	≤ 0.50	68.0	110	50.0
Sr(II)	63.0	11.0	51.0	7.40	1.50	≤ 0.50	≤ 0.50
Zr(IV)	296	76.0	229	72.0	6.30	≤ 0.50	≤ 0.50

**Etapa de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M + 0.3 M ácido oxálico (30 min)**

Elemento	[RLAA] inicial	[M] <sub>Org</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>
		Extracción	Extracción	Lavado	Re-ext 1	Re-ext 2	Re-ext 3
Ba(II)	111	6.10	105	2.10	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50
Ce(IV)	154	157	≤ 0.50	≤ 0.50	3.00	61.0	77.0
La(III)	88.5	81.0	6.00	≤ 2.0	29.0	40.0	13.0
Mo(IV)	248	21.0	229	16.5	4.40	1.10	≤ 0.50
Nd(III)	230	236	≤ 0.50	≤ 0.50	68.0	110	50.0
Sr(II)	63.0	11.0	51.0	7.50	2.00	≤ 0.50	≤ 0.50
Zr(IV)	296	76.0	229	73.0	4.00	≤ 0.50	≤ 0.50

**Dos etapas de lavado: [HNO<sub>3</sub>] = 1.0 M + 0.2 M ácido oxálico (10 min)**

Elemento	[RLAA] inicial	[M] <sub>Org</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>	[M] <sub>Aq</sub>
		Extracción	Extracción	Lavado	Lavado	Re-ext 1	Re-ext 2	Re-ext 3
Ba	111	6.10	105	2.10	0.800	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50
Ce	154	157	≤ 0.50	≤ 0.50	3.00	61.0	77.0	2.00
La	88.5	81.0	6.00	≤ 2.0	29.0	40.0	13.0	≤ 2.0
Mo	248	21.0	229	22.0	2.20	0.70	≤ 0.50	≤ 0.50
Nd	230	236	≤ 0.50	≤ 0.50	68.0	110	50.0	2.50
Sr	63.0	11.0	51.0	7.60	1.50	≤ 0.50	≤ 0.50	≤ 0.50
Zr	296	76.0	229	61.0	100	2.00	≤ 0.50	≤ 0.50



## ANEXO III: Estudio de estabilidad frente a la hidrólisis y radiólisis

### Datos experimentales de extracción y caracterización de la composición de las muestras orgánicas degradadas

- Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidas con muestras de **TODGA** y **bisDGA** degradadas por hidrólisis (Tabla 48 a la Tabla 51).
- Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidas con muestras de **TODGA** y **bisDGA** degradadas por radiólisis (Tabla 52 a la Tabla 55).
- Cuantificación de **UAM-069** y de sus fragmentos de degradación (Tabla 56 y Tabla 57).
- Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidas con muestras de **TODGA** irradiadas en diferentes condiciones experimentales (Tabla 58).
- Cuantificación de **TODGA** y de sus fragmentos de degradación (Tabla 59).

### Espectros de masas y rectas de calibrado

- Espectros de masas de los compuestos: **TODGA**, **UAM-069**, **UAM-081** (Figura 121, Figura 122 y Figura 123).
- Espectros de masas de los fragmentos de degradación identificados de **TODGA** y **UAM-069** (Figura 124 a la Figura 147).
- Rectas de calibrado de **TODGA**, **UAM-069** y sus fragmentos de degradación (Figura 148 a la Figura 152).





**Tabla 48.-** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **TODGA** a diferentes tiempos de contacto

Dis. orgánica: [**TODGA**] = 0.1 M en 100%vol TPH, (95:5)%vol TPH/n-octanol y (50:50)%vol TPH/n-octanol.

Dis. acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL  $\sim 10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

	100%vol TPH		(95:5)%vol TPH/n-octanol		(50:50)%vol TPH/n-octanol	
Días de contacto	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
0	689	1006	677	1131	482	852
7	658	850	648	800	532	632
18	453	533	430	707	443	618

**Tabla 49.-** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **UAM-069** a diferentes tiempos de contacto

Dis. orgánica: [**UAM-069**] = 0.1 M en (95:5)%vol TPH/n-octanol, (90:10)%vol TPH/n-octanol y en 100%vol n-octanol.

Dis. acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL  $\sim 10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

	(95:5)%vol TPH/n-octanol		(90:10)%vol TPH/n-octanol		100%vol n-octanol	
Días de contacto	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
0	515	915	514	1208	21.8	123
5	-	-	328	743	11.9	68.2
7	470	894	-	-	-	-
12	-	-	253	781	7.7	43.0
15	354	775	-	-	-	-
19	-	-	197	721	3.7	17.8
24	281	716	-	-	-	-
26	-	-	196	661	2.4	11.4
36	230	683	-	-	-	-
42	226	682	-	-	-	-
50	195	698	-	-	-	-
66	145	733	-	-	-	-

**Tabla 50.-** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **UAM-076** a diferentes tiempos de contacto

Dis. orgánica: [**UAM-076**] = 0.1 M en (95:5)%vol TPH/n-octanol.

Dis. acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL  $\sim 10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

Días de contacto	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
0	515	714
28	441	667
35	401	643

**Tabla 51.-** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **UAM-081** a diferentes tiempos de contacto

Dis. orgánica: **[UAM-081]** = 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Dis. acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL  $\sim 10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

Días de contacto	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
0	506	1064
7	498	1109
15	496	1090
24	362	1104
36	282	1090
42	279	1072

**Tabla 52-** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **TODGA** irradiadas a diferentes dosis integradas

Dis. orgánica: **TODGA** irradiada sólida y en disolución, 0.1 M en 100<sub>%vol</sub> TPH, (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol y (50:50)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Dis. acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL  $\sim 10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

Dosis (kGy)	Disolvente	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
0	Sólida*	677	1131
	100 <sub>%vol</sub> TPH	690	754
	(95:5) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	677	842
	(50:50) <sub>%vol</sub> TPH /n-octanol	482	652
100	Sólida	550	1053
	100 <sub>%vol</sub> TPH	669	724
	(95:5) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	793	897
	(50:50) <sub>%vol</sub> TPH /n-octanol	325	576
1000	Sólida	483	1004
	100 <sub>%vol</sub> TPH	89	462
	(95:5) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	41	183
	(50:50) <sub>%vol</sub> TPH /n-octanol	43	149

\*Las muestras irradiadas en sólido se disolvieron en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

**Tabla 53-** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **UAM-069** irradiadas a diferentes dosis

Dis. orgánica: **UAM-069** irradiada sólida y en disolución, 0.1 M en 100%vol TPH, (90:10)%vol TPH/n-octanol o (95:5)%vol TPH/n-octanol y 100%vol n-octanol.

Dis. acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL  $\sim 10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

Dosis (kGy)	Muestra	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
<b>0</b>	Referencia (envejecimiento)	600	1050
	Sólida*	530	1031
	(95:5)%vol TPH/n-octanol	600	1050
	(90:10)%vol TPH/n-octanol	374	1329
	100%vol n-octanol	22	129
<b>250</b>	Referencia (envejecimiento)	585	1040
	Sólida *	532	1031
	(95:5)%vol TPH/n-octanol	595	880
	(90:10)%vol TPH/n-octanol	327	905
	100%vol n-octanol	10	52
<b>500</b>	Referencia (envejecimiento)	495	1073
	Sólida *	525	1028
	(95:5)%vol TPH/n-octanol	361	996
	(90:10)%vol TPH/n-octanol	-	-
	100%vol n-octanol	6.9	29
<b>750</b>	Referencia (envejecimiento)	439	1050
	Sólida *	526	1020
	(95:5)%vol TPH/n-octanol	233	835
	(90:10)%vol TPH/n-octanol	255	713
	100%vol n-octanol	4.9	17
<b>1000</b>	Referencia (envejecimiento)	437	1040
	Sólida*	542	1044
	(95:5)%vol TPH/n-octanol	180	780
	(90:10)%vol TPH/n-octanol	156	652
	100%vol n-octanol	3.6	13

\* Las muestras se disolvieron en (95:5)%vol TPH/n-octanol una vez irradiadas

**Tabla 54-** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **UAM-076** irradiadas a diferentes dosis

Dis. orgánica: [**UAM-076**] = 0.1 M en (95:5)%vol TPH/n-octanol.

Dis. acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL  $\sim 10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

Dosis (kGy)	$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
<b>0</b>	562	1078
<b>250</b>	488	750
<b>500</b>	505	768
<b>750</b>	398	760
<b>1000</b>	350	750

**Tabla 55-** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con **UAM-081** irradiadas a diferentes dosis

Dis. orgánica: **UAM-081** irradiada sólida o disuelta, 0.1 M en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol.

Dis. acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL  $\sim 10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

Dosis (kGy)	Sólida (*)		(95:5) <sub>%vol</sub> TPH/n-octanol	
	D <sub>Am</sub>	D <sub>Eu</sub>	D <sub>Am</sub>	D <sub>Eu</sub>
0	681	1007	636	1064
500	639	985	605	1078
1000	531	964	596	1078

(\*) Las muestras se disolvieron en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol una vez irradiadas

**Tabla 56-** Concentración de **UAM-069** y de sus fragmentos de degradación después de ser irradiada a 500 kGy y a 1000 kGy en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol

Concentración, M			Concentración, M		
Fragmento	500 kGy	1000 kGy	Fragmento	500 kGy	1000 kGy
<b>UAM-069</b>	0.025	0.014	<b>12</b>	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$
<b>1</b>	0.004	0.003	<b>13</b>	0.022	0.022
<b>2</b>	0.005	0.002	<b>14</b>	0.002	0.002
<b>3</b>	0.003	0.004	<b>15</b>	0.009	0.010
<b>4</b>	0.016	0.017	<b>16</b>	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$
<b>5</b>	0.008	0.013	<b>17</b>	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$
<b>6</b>	$\leq 0.001$	0.002	<b>18</b>	0.009	0.007
<b>10</b>	0.009	0.009	<b>19</b>	0.007	$\leq 0.001$
<b>11</b>	0.006	0.005	<b>21</b>	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$

**Tabla 57-** Concentración de **UAM-069** y de sus fragmentos de degradación después de ser irradiada a hasta 1000 kGy en (95:5)<sub>%vol</sub> TPH/n-octanol con diferentes pre-tratamientos

Fragmento	Sólida	Sin pre-equilibrar	Pre-equilibrada	Fragmento	Sólida	Sin pre-equilibrar	Pre-equilibrada
<b>UAM-069</b>	0.021	0.010	0.002	<b>12</b>	$\leq 0.001$	0.003	$\leq 0.001$
<b>1</b>	0.003	0.002	$\leq 0.001$	<b>13</b>	0.005	0.010	0.003
<b>2</b>	$\leq 0.001$	0.002	$\leq 0.001$	<b>14</b>	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$
<b>3</b>	0.002	0.004	0.006	<b>15</b>	$\leq 0.001$	0.002	$\leq 0.001$
<b>4</b>	0.007	0.008	0.010	<b>16</b>	$\leq 0.001$	0.002	$\leq 0.001$
<b>5</b>	0.007	0.013	0.030	<b>17</b>	0.002	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$
<b>6</b>	0.011	0.004	0.003	<b>18</b>	0.004	0.003	$\leq 0.001$
<b>10</b>	0.003	$\leq 0.001$	0.004	<b>19</b>	0.007	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$
<b>11</b>	0.002	0.003	$\leq 0.001$	<b>21</b>	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$

**Tabla 58.-** Coeficientes de distribución de Am(III) y Eu(III) obtenidos con las muestras de **TODGA** irradiadas a 1000 kGy bajo diferentes condiciones experimentales

Dis. orgánica: 0.1 M de **TODGA** en 100%<sub>vol</sub> TPH, (95:5)%<sub>vol</sub> TPH/n-octanol y (50:50)%<sub>vol</sub> TPH/n-octanol.

Dis. acuosa:  $^{241}\text{Am}$  y  $^{152}\text{Eu}$  (1000 Bq/mL  $\sim 10^{-8}$  M y  $10^{-10}$  M) en  $\text{HNO}_3$  3 M.

Muestras		$D_{\text{Am}}$	$D_{\text{Eu}}$
100% <sub>vol</sub> TPH	Referencia	689	1006
	Sólida	337	860
	Seco	68	443
	Pre-equilibrado ( $\text{H}_2\text{O}$ )	65	279
	Pre-equilibrado ( $\text{HNO}_3$ )	89	462
(95:5)% <sub>vol</sub> TPH/n-octanol	Referencia	677	1131
	Sólida	483	887
	Seco	0.46	1.0
	Pre-equilibrado ( $\text{H}_2\text{O}$ )	0.49	1.0
	Pre-equilibrado ( $\text{HNO}_3$ )	41	183
(50:50)% <sub>vol</sub> TPH/n-octanol	Referencia	482	852
	Sólida	357	714
	Seco	1.4	4.8
	Pre-equilibrado ( $\text{H}_2\text{O}$ )	1.9	6.7
	Pre-equilibrado ( $\text{HNO}_3$ )	43	149

**Tabla 59.-** Estudio cuantitativo de la composición de muestras de **TODGA** irradiadas a 1000 kGy

		Concentración, M				
Muestras		TODGA	3	4	5	10
100% <sub>vol</sub> TPH	Sólida	0.055	0.008	$\leq 0.001$	0.012	$\leq 0.001$
	Seco	0.002	0.004	0.015	0.026	$\leq 0.001$
	Pre-equilibrado ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\leq 0.001$	0.008	0.017	0.031	$\leq 0.001$
	Pre-equilibrado ( $\text{HNO}_3$ )	0.005	0.010	0.017	0.009	0.014
(95:5)% <sub>vol</sub> TPH/n-octanol	Sólida	$\leq 0.001$	0.009	$\leq 0.001$	0.012	$\leq 0.001$
	Seco	$\leq 0.001$	0.012	0.008	0.042	$\leq 0.001$
	Pre-equilibrado ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\leq 0.001$	0.004	0.007	0.038	$\leq 0.001$
	Pre-equilibrado ( $\text{HNO}_3$ )	0.012	0.012	0.034	0.013	0.017
(50:50)% <sub>vol</sub> TPH/n-octanol	Sólida	0.042	0.009	$\leq 0.001$	0.008	$\leq 0.001$
	Seco	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$	0.007	0.056	$\leq 0.001$
	Pre-equilibrado ( $\text{H}_2\text{O}$ )	$\leq 0.001$	$\leq 0.001$	0.005	0.056	$\leq 0.001$
	Pre-equilibrado ( $\text{HNO}_3$ )	0.018	0.011	0.031	0.008	0.006

La concentración de los fragmentos 1, 2, 6, 7 y 11 están por debajo del límite de determinación ( $\text{LD} \leq 0.001$  M).

## Espectros de masas (método de ionización: APCI +) de los compuestos TODGA, UAM-069 y UAM-081

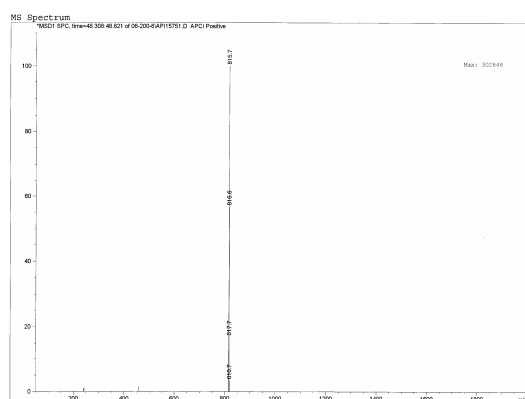


Figura 121.- Espectro de masas del compuesto **TODGA** (Pm = 580)

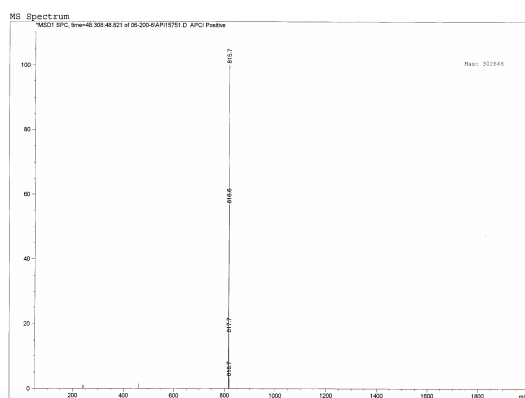


Figura 122.- Espectro de masas del compuesto **UAM-069** (Pm = 814)

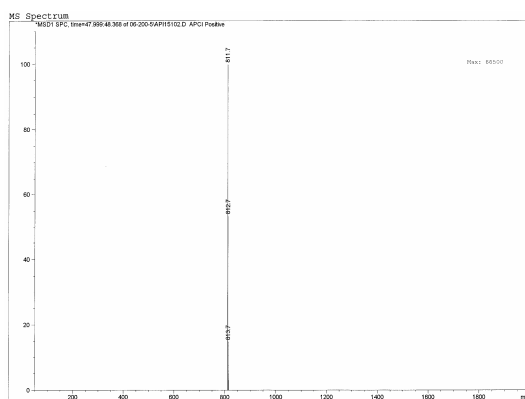
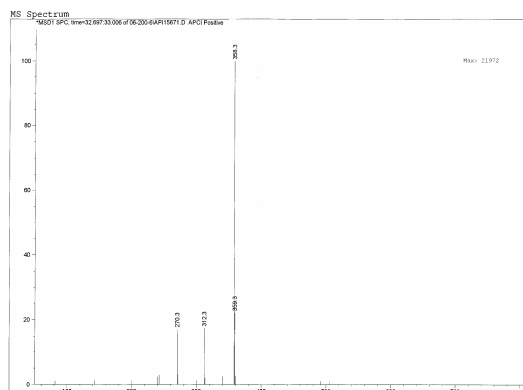
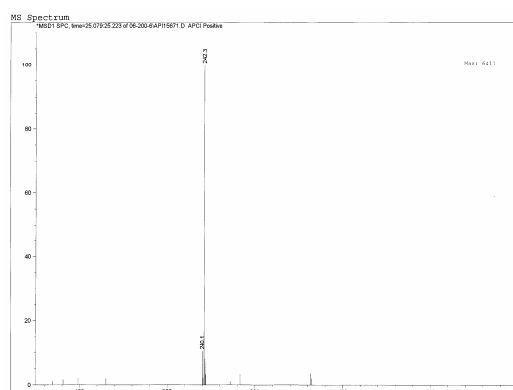


Figura 123.- Espectro de masas del compuesto **UAM-081** (Pm = 810)

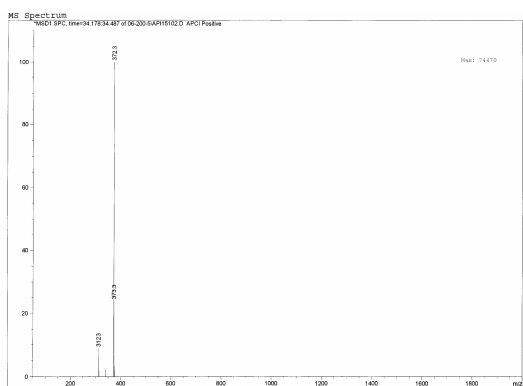
## Espectros de masas (método de ionización: APCI +) de los fragmentos de degradación del 1 al 26



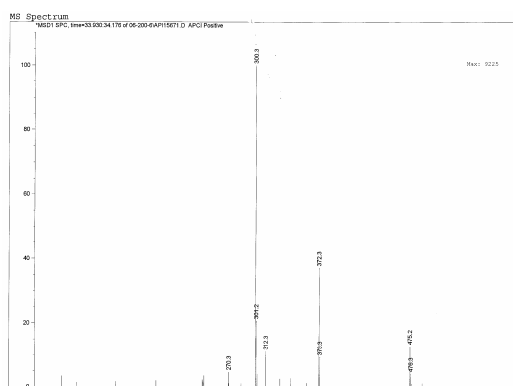
**Figura 124.-** Espectro de masas del compuesto 1 (Pm = 357)



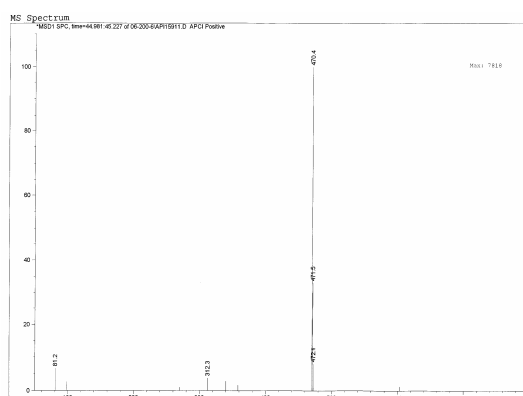
**Figura 127.-** Espectro de masas del compuesto 3 (Pm = 241)



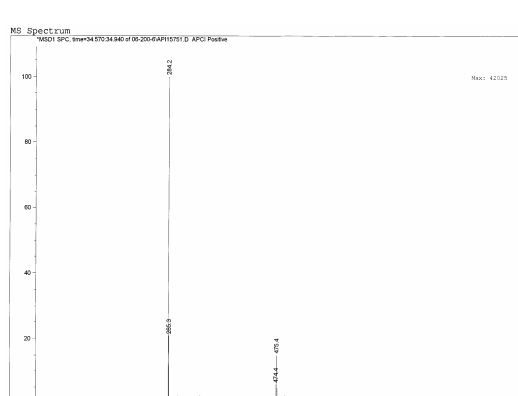
**Figura 125.-** Espectro de masas del compuesto Me-1 (Pm = 371)



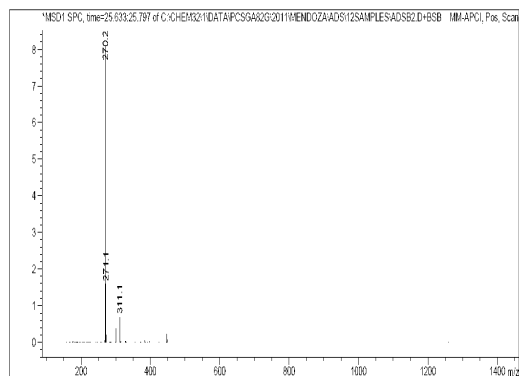
**Figura 128.-** Espectro de masas del compuesto 4 (Pm = 299)



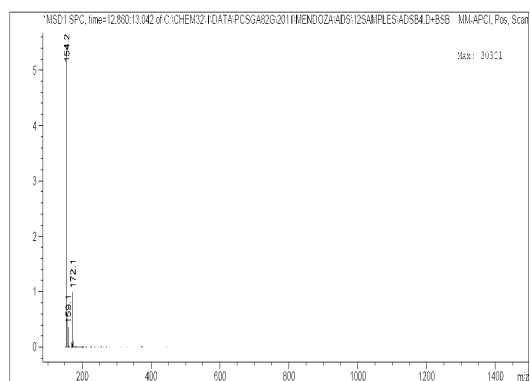
**Figura 126.-** Espectro de masas del compuesto 2 (Pm = 469)



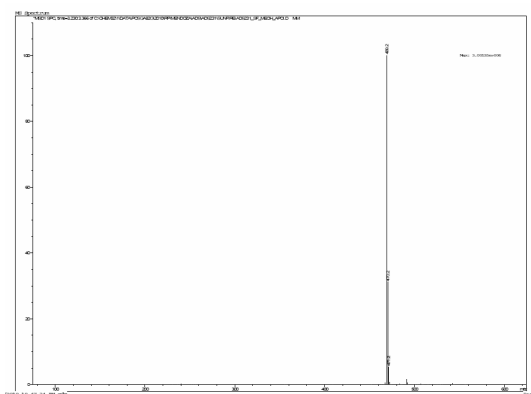
**Figura 129.-** Espectro de masas del compuesto 5 (Pm = 283)



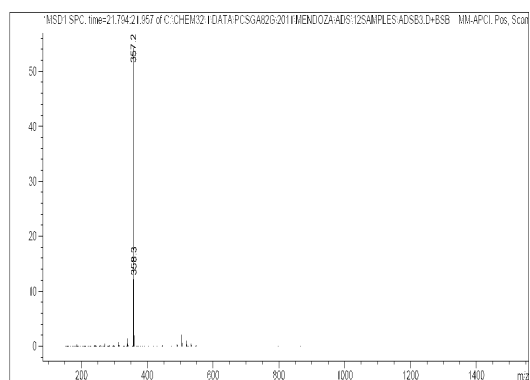
**Figura 130.-** Espectro de masas del compuesto 6  
(Pm =269)



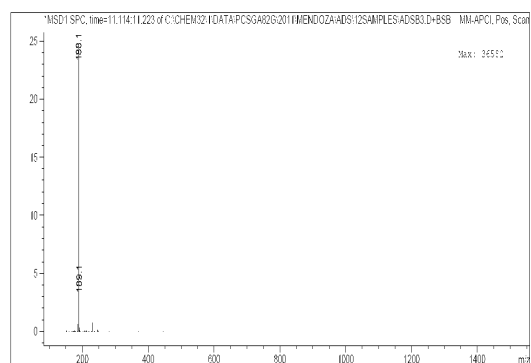
**Figura 133.-** Espectro de masas del compuesto 9  
(Pm = 171)



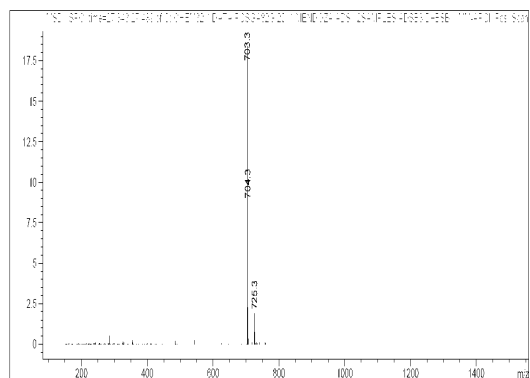
**Figura 131.-** Espectro de masas del compuesto 7  
(Pm = 468)



**Figura 134.-** Espectro de masas del compuesto 10  
(Pm = 356)

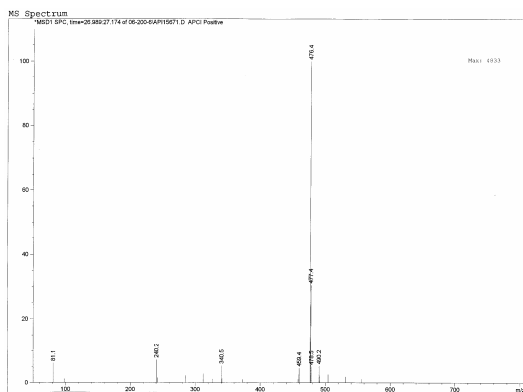


**Figura 132.-** Espectro de masas del compuesto 8  
(Pm = 187)

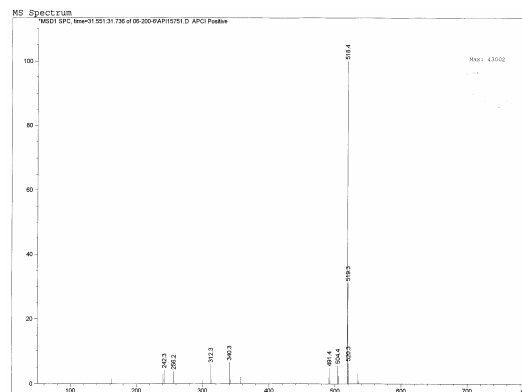


**Figura 135.-** Espectro de masas del compuesto 11  
(Pm = 703)

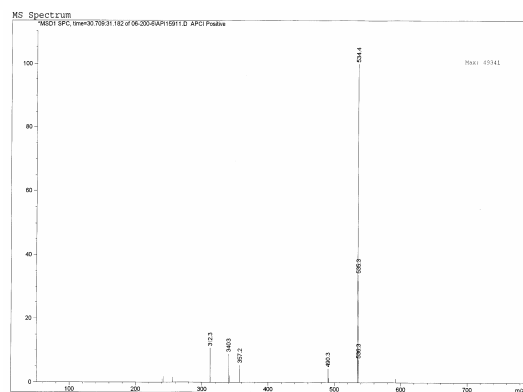




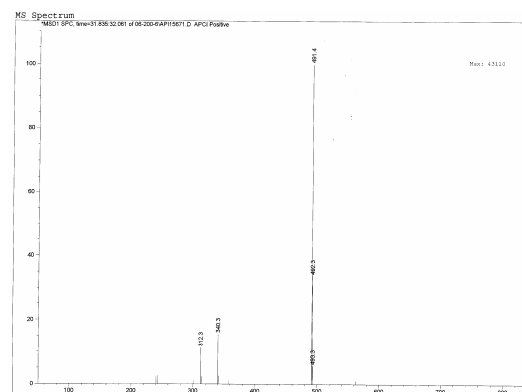
**Figura 136.-** Espectro de masas del compuesto 12  
 (Pm = 475)



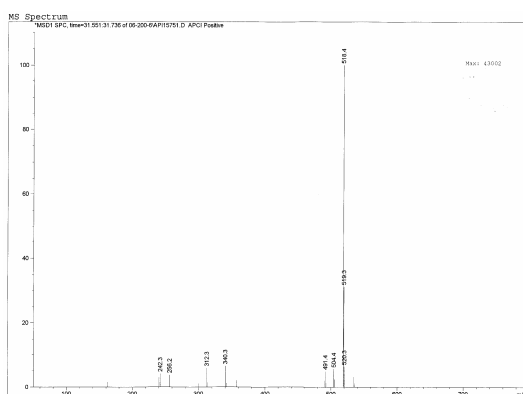
**Figura 139.-** Espectro de masas del compuesto 15  
 (Pm = 517)



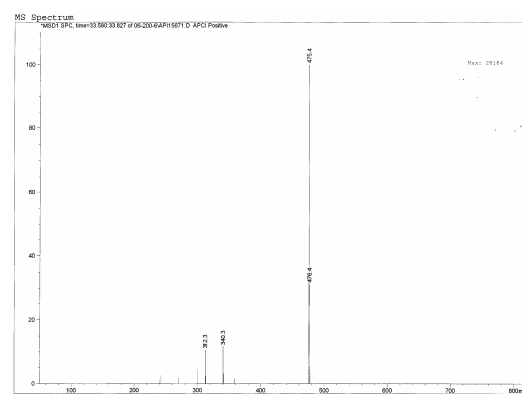
**Figura 137.-** Espectro de masas del compuesto 13  
 (Pm = 533)



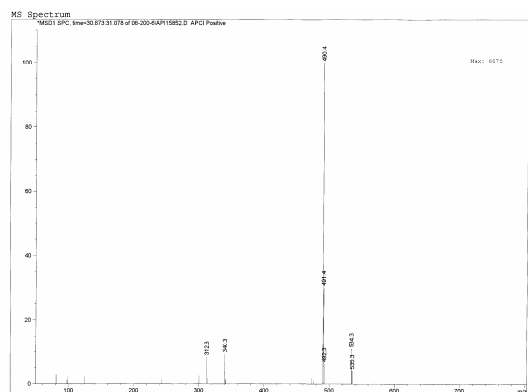
**Figura 140.-** Espectro de masas del compuesto 17  
 (Pm = 490)



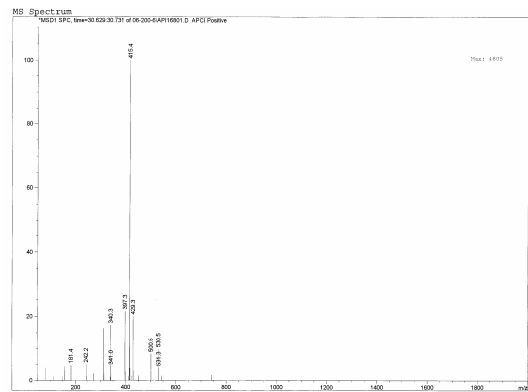
**Figura 138.-** Espectro de masas del compuesto 14  
 (Pm = 421)



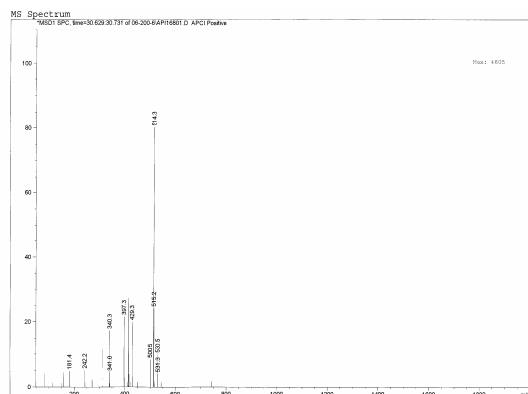
**Figura 141.-** Espectro de masas del compuesto 18  
 (Pm = 474)



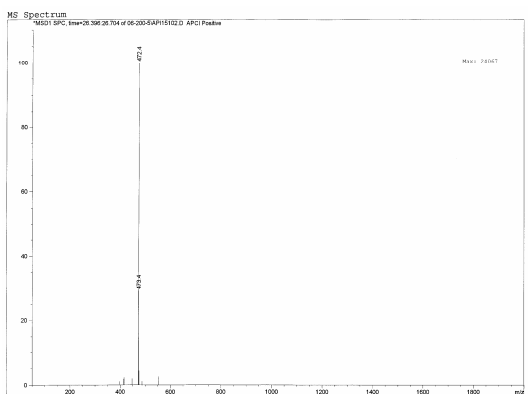
**Figura 142.-** Espectro de masas del compuesto 19  
(Pm = 489)



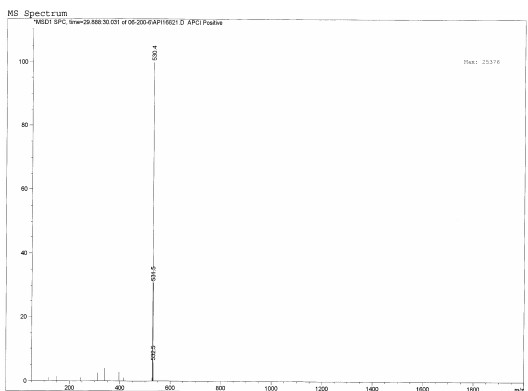
**Figura 145.-** Espectro de masas del compuesto 24  
(Pm = 414)



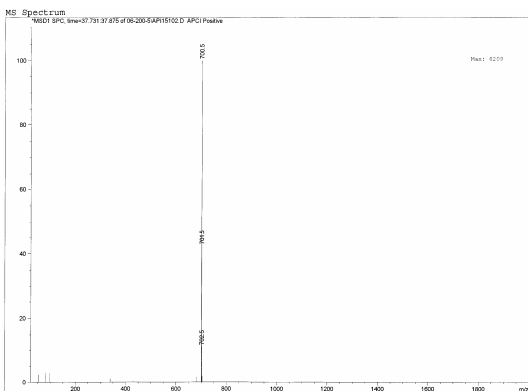
**Figura 143.-** Espectro de masas del compuesto 22  
(Pm = 513)



**Figura 146.-** Espectro de masas del compuesto 25  
(Pm = 471)



**Figura 144.-** Espectro de masas del compuesto 23  
(Pm = 529)



**Figura 147.-** Espectro de masas del compuesto 26  
(Pm = 699)

## Rectas de calibración para la cuantificación de TODGA

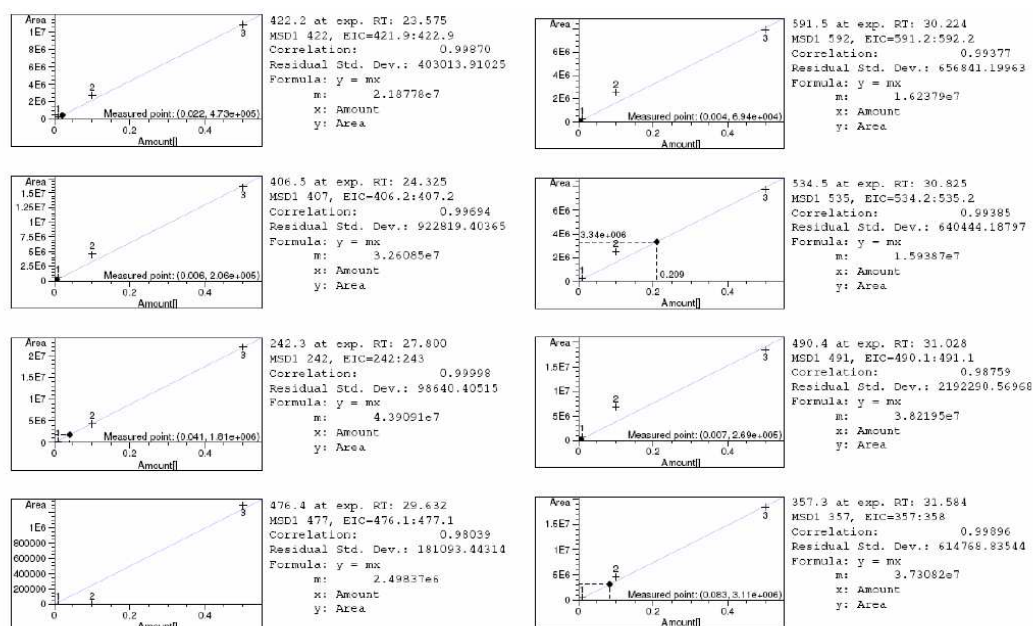


Figura 148.- Recta de calibración de la hidrólisis y radiólisis de TODGA

## Rectas de calibración para la cuantificación de UAM-069

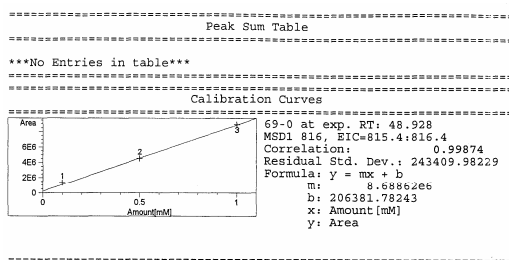


Figura 149.- Recta de calibración de la hidrólisis del compuesto UAM-069

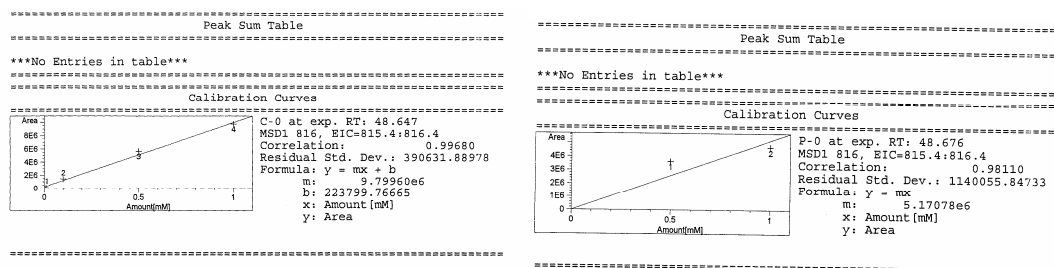


Figura 150.- Recta de calibración de la radiólisis del compuesto UAM-069 sin disolver y disuelto en (95:5)%vol TPH/n-octanol

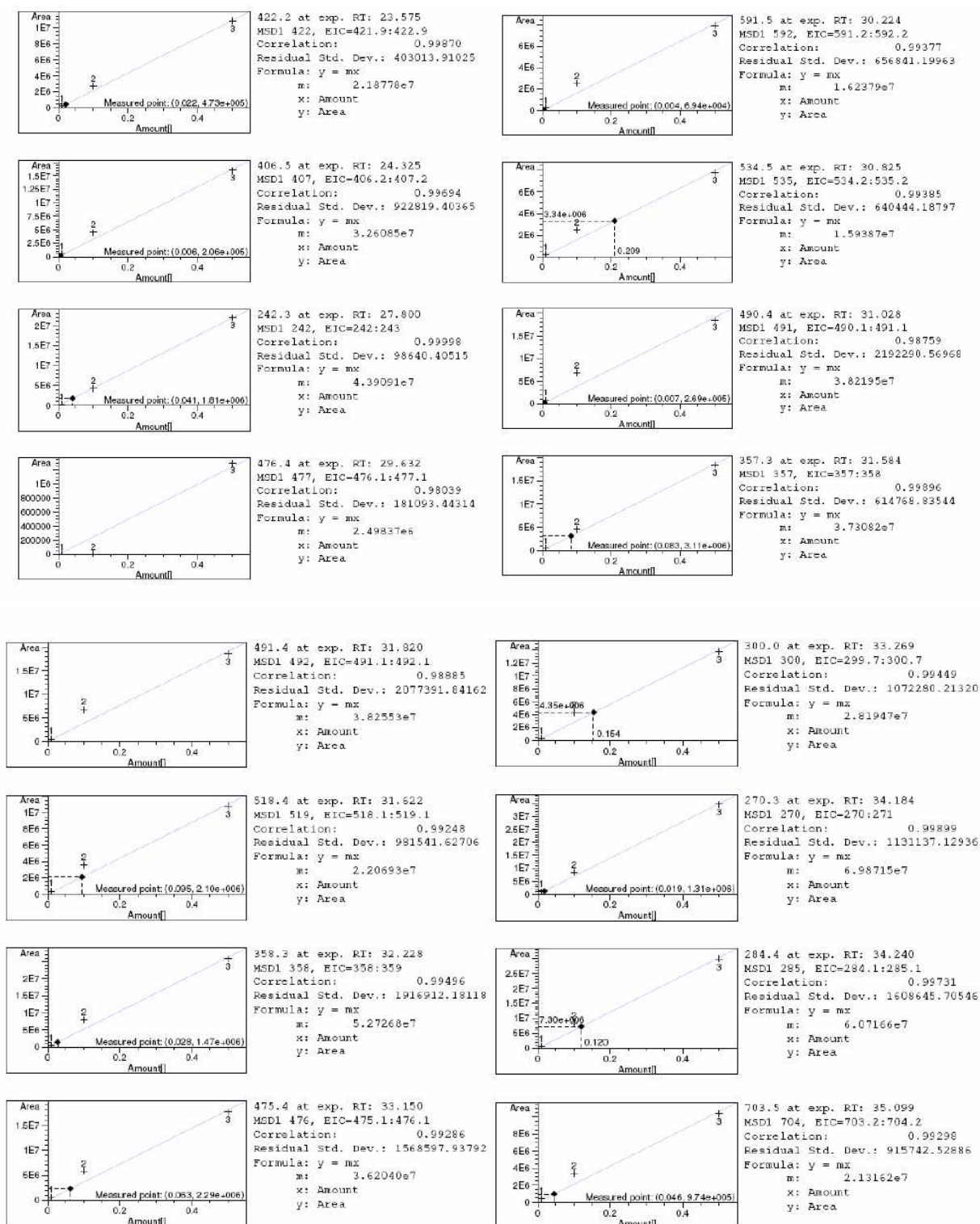
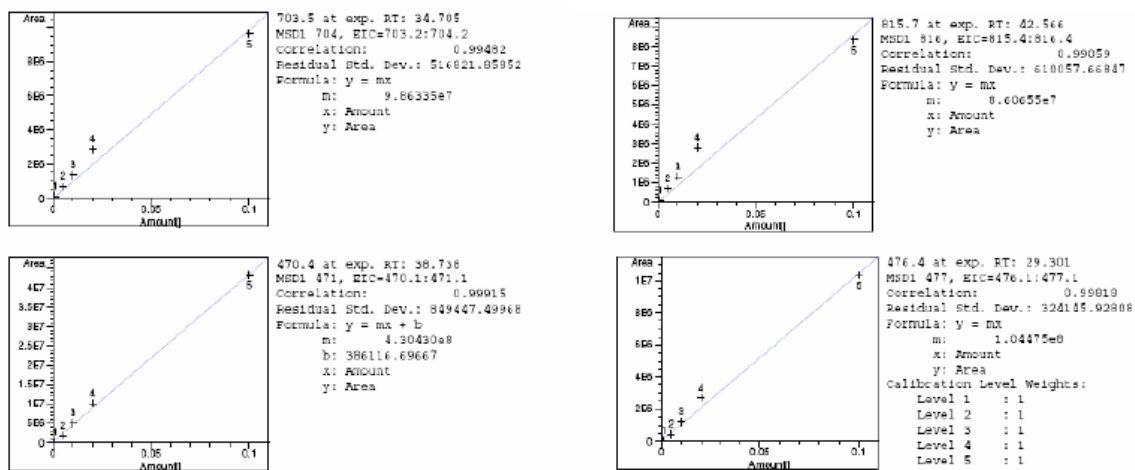


Figura 151.- Rectas de calibración de la radiólisis de los fragmentos de degradación del compuesto **UAM-069** disuelto en (95:5)<sub>vol</sub> TPH/n-octanol



**Figura 152.-** Rectas de calibración de la radiólisis de los fragmentos de degradación del compuesto **UAM-069** disuelto en (95:5)%vol TPH/n-octanol



## **ANEXO IV: Síntesis de los fragmentos de degradación**

### **Procedimientos de síntesis**

- Síntesis de fragmentos de degradación
  - Síntesis de amidas
    - Procedimiento general de formación de amidas
    - Procedimiento general de síntesis de amidas asistido por microondas
    - Procedimiento de síntesis de amidas por apertura de anhídridos
  - Síntesis de ésteres
    - Procedimiento general de formación de ésteres
  - Síntesis fallidas





Todos los reactivos comerciales (Acros, Aldrich, Fluka, NovaBiochem, Panreac) se emplearon sin purificación adicional. Los disolventes utilizados se secaron y destilaron de acuerdo a los métodos convencionales, o empleando un sistema de purificación de disolvente (Solvent Purification System, SPS, ICIQ, Tarragona).

Los siguientes productos que se detallan a continuación fueron sintetizados en los laboratorios de la UAM y el ICIQ según los procedimientos descritos en la bibliografía: *N,N,N,N*-tetraoctildiglicolamida (**TODGA**)<sup>238</sup>; 2-[(*N,N*-dioctilcarbamoil) metoxi]-*N*-{3-[(2-(*N,N*-dioctilcarbamoil)metoxiacetilamino)metil]bencil}acetamida (**UAM-069**)<sup>239</sup>; 2-dioctilcarbamoilmetoxi-*N*-{3-[3-(2-dioctilcarbamoilmetoxiacetilamino) propoxi]-propil}acetamida (**UAM-081**)<sup>239</sup>; ácido 2-(2-(dioctilamino)-2-oxoetoxi)acético (**1**)<sup>240</sup>; 2-(2-(dioctilamino)-2-oxoetoxi)acetato de octilo (**2**)<sup>241</sup>; hidroxí-*N,N*-dioctilacetamida (**4**)<sup>242</sup>; *N,N*-dioctilacetamida (**5**)<sup>243,244</sup>; *N,N*-dioctilformamida (**6**)<sup>241</sup>; *N*-octilacetamida (**9**)<sup>245</sup>; 2-(2-amino-2-oxoethoxy)-*N,N*-dioctilacetamida (**10**)<sup>241</sup>; *N,N*-dioctil-2-{2-[3-({2-[2-(octilamino)-2-oxoetoxi]acetamido)-metil]bencilamino}-2-oxoetoxi]acetamida (**11**)<sup>241</sup>; 2-[2-(3-(aminometil)bencilamino)-2-oxoetoxi]-*N,N*-dioctiletanamida (**12**)<sup>241</sup>; 2-(2-(3-[(2-hidroxiacetamida)metil]bencilamino)-2-oxoetoxi)-*N,N*-dioctilacetamida (**13**)<sup>241</sup>; 2-hidroxi-*N*-{3-[(2-(2-(octilamino)-2-oxoetoxi)acetamido)metil]bencil}acetamida (**14**)<sup>241</sup>; 2-[2-(3-(acetamidometil)bencilamino)-2-oxoetoxi]-*N,N*-dioctilacetamida (**15**)<sup>241</sup>; *N*-(3-(acetamidometil)bencil)-2-(2-(octilamino)-2-oxoetoxi)acetamida (**16**)<sup>241</sup>; ácido 3-[(2-(2-(dioctilamino)-2-oxoetoxi)acetamida)metil]benzoico (**17**)<sup>241</sup>; 2-(2-(3-formilbencilamino)-2-oxoetoxi)-*N,N*-dioctilacetamida (**18**)<sup>241</sup>; 3-[(2-[(2-(dioctilamino)-2-oxoetoxi)acetil] amino)metil]benzamida (**19**)<sup>241</sup>; ácido 2-(2-(3-[(2-(2-(dioctilamino)-2-oxoetoxi)acetamido)metil]bencilamino)-2-oxoetoxi)acético (**20**)<sup>239</sup>; 2-(2-(3-[(2-(2-amino-2-oxoetoxi)acetamida)metil]bencilamino)-2-oxoetoxi)-*N,N*-dioctilacetamida (**21**)<sup>241</sup>.

## SÍNTESIS DE AMIDAS

### Procedimiento general de formación de amidas

A una disolución del correspondiente ácido o derivado de ácido y EDCI en disolvente anhidro, a temperatura ambiente y bajo atmósfera de argón, se le añade la amina correspondiente en disolvente anhidro. La mezcla se agita durante 24-48 h a temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se adiciona HCl 1 N y la fase acuosa se extrae con Et<sub>2</sub>O. Las fases orgánicas se recombinan y se lavan con una disolución saturada de NaCl, y finalmente se seca (NaSO<sub>4</sub> anhidro). El disolvente se elimina hasta sequedad bajo presión reducida y el residuo obtenido se purifica según el procedimiento descrito en cada caso.

<sup>238</sup> Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Suzuki, S.; Tachimori, S. The Novel Extractants Diglycolamides, for the Extraction of Lanthanides and Actinides in HNO<sub>3</sub> n-dodecane System. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (2001), 19, p.91.

<sup>239</sup> Murillo, M.T., Ligandos Orgánicos Multidentados: I- Extracción Selectiva De An(III) Y Ln(III) De Residuos Acuosos Radioactivos. II-Aproximación a La Formación De Nuevas Metalocápsulas Basadas En Calixarenos. Facultad de Ciencias. Departamento de Química Orgánica, (2006), Universidad Autónoma de Madrid, (UAM).

<sup>240</sup> Stephan, H.; Gloe, K.; Beger, J.; Muhl, P. *Liquid-Liquid Extraction of Strontium with Amido Podands*. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, (1991), 9(3), p.435.

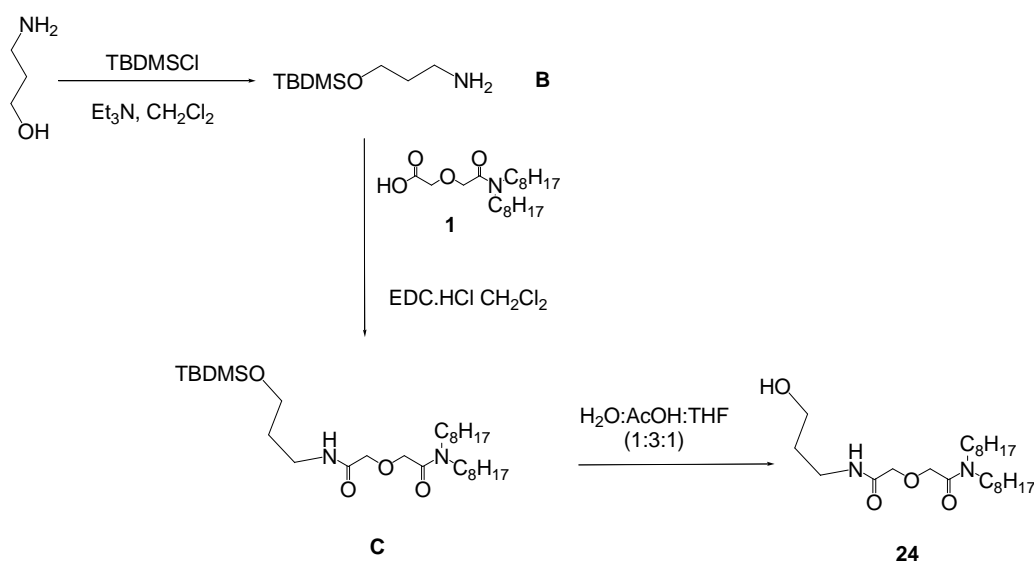
<sup>241</sup> Galán, H.; Murillo, M. T.; Sedano, R.; Núñez, A.; De Mendoza, J.; González Espartero, A.; Prados, P. Hydrolysis and Radiation Stability of a M-Xylylene-Bis-Diglycolamide (BISDGA). *Synthesis and Quantitative Study of Degradation Products by HPLC-APCI+*. *European Journal of Organic Chemistry*, (2011) 20-21, p.3959.

<sup>242</sup> Sugo, Y.; Sasaki, Y.; Tachimori, S. Studies on Hydrolysis and Radiolysis of *N,N,N,N*-Tetraoctyl-3-Oxapentane-1,5-Diamide. *Radiochimica Acta*, (2002), 90, p.161.

<sup>243</sup> Walsh, J. P.; Fahrner, L.; Bell, R.M. *sn- 1,2-Diacylglycerol Kinase of Escherichia Coli*. *Journal of Biological Chemistry*, (1990), 265, p.4374.

<sup>244</sup> Narita, H.; Tanaka, M.; Morisaku, K.; Abe, T. Extraction of Gold(III) in Hydrochloric Acid Using Monoamide Compounds. *Hydrometallurgy*, (2006), 81(3-4), p.153.

<sup>245</sup> Furuya, Y.; Ishihara, K.; Yamamoto, H. Cyanuric chloride as a mild and active Beckmann rearrangement catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, (2005), 127, p.11240.

**Síntesis del fragmento 2-(2-(3-hidroxiopropilamino)-2-oxoetoxi)-N,N-diocetilacetamida (24)****Figura 153.- Síntesis del fragmento 24**

Para la síntesis de **24** fue necesario llevar a cabo una serie de reacciones de protección-desprotección en las que se utilizaron los intermedios de reacción sin purificación previa.

El intermedio protegido **B** se prepara por agitación vigorosa de durante 12 h de una disolución de 1-amino-3-propanol (0.9 mL, 11.77 mmol), *ter*-butildimetilclorosilano (TBDMSCl, 2.40 g, 20.68 mmol) y trietilamina (2.46 mL, 17.65 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL). La disolución clara resultante se lava con agua y la fase orgánica se seca ( $\text{MgSO}_4$  anhidro), filtra y concentra a presión reducida. El aceite resultante se purifica por destilación (PE 65-70 °C a 35 mbar) para dar la amina **B** (2.09 g, 94%).

A continuación se obtiene la amida **C** según el procedimiento general descrito anteriormente a partir del ácido **1** (3.05 g, 8.52 mmol), EDC.HCl (1.931 g, 10.07 mmol) y la amina **B** (1.467 g, 7.75 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (40 mL). La mezcla se agita durante 48 h, obteniéndose el compuesto **C** como un aceite. A continuación, **C** es desprotegido sin purificación previa mediante agitación durante 12 h a temperatura ambiente de una disolución de **C** y una mezcla de  $\text{H}_2\text{O}/\text{HAcO}$  (1:3, 80 mL) en THF (20 mL). Transcurrido ese tiempo, se elimina el disolvente a presión reducida y el residuo se redissuelve en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . La fase orgánica se lava con una disolución saturada de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , agua y una disolución saturada de NaCl, y finalmente se seca ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro). Se elimina el disolvente hasta sequedad bajo presión reducida y el residuo obtenido se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, (95:5) $_{\text{vol}}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) para dar **24** como un aceite (0.64 g, 20%).

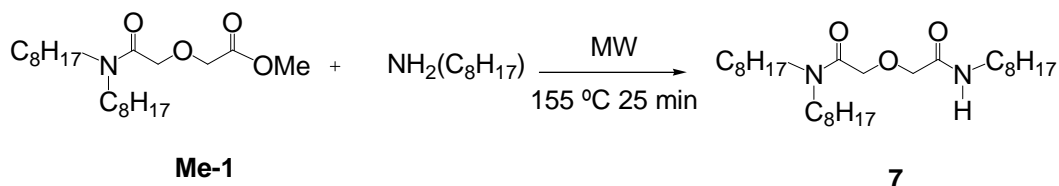
**$^1\text{H-RMN}$**  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).  $\delta(\text{ppm})$  = 8.13 (sa, 1H, NH), 4.23 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.09 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.62 (t,  $^3J_{(\text{H,H})}$  = 5.6 Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.52-3.41 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 3.37-3.24 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.14-3.01 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.79-1.65 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.60-1.43 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.27 (sa, 20H,  $\text{CH}_2$ ), 0.98-0.74 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C-RMN}$**  (75 MHz).  $\delta(\text{ppm})$  = 171.0, 168.4 (CO), 71.9, 69.8 ( $\text{OCH}_2$ ), 59.1 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 47.3, 46.4 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 32.39 ( $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 31.92, 31.85, 29.5, 29.4, 29.33, 29.29, 27.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.2 ( $\text{CH}_3$ ).

### Procedimiento general de síntesis de amidas asistido por microondas

En el interior de un reactor de microondas se coloca una mezcla del correspondiente ácido o derivado de ácido y la correspondiente amina. La mezcla se agita y se calienta entre 130-160 °C por el tiempo indicado en cada uno de los casos. Una vez enfriado, el crudo de reacción se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se procede a su purificación como se indica en cada uno de los casos.

### Síntesis del fragmento N,N,N'-trioctildiglicolamida (7)



**Figura 154.- Síntesis del fragmento 7**

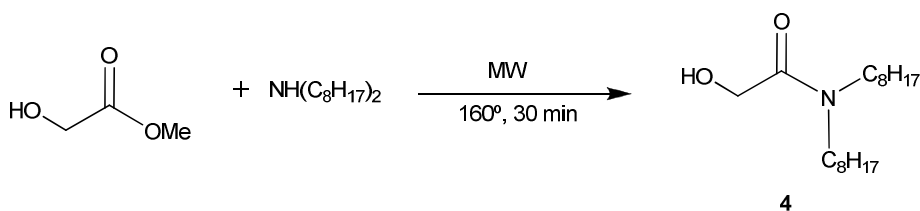
Se sintetiza a partir de *N*-octilamina (0.24 mL, 1.48 mmol) y éster metílico **Me-1**<sup>246</sup> (0.55 g, 1.48 mmol) de acuerdo al procedimiento general descrito anteriormente. Se calienta a 155 °C durante 25 min en un reactor microondas. El crudo de reacción se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) y se extrae con agua (10 mL), HCl 1 N (10 mL) y una disolución saturada de NaCl (10 mL). La fase orgánica se seca (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro) y se elimina el disolvente a presión reducida. La muestra se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, (95:5)<sub>vol</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) para dar **7** como un aceite amarillo. (0.20 mg, 50%).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).  $\delta(\text{ppm})$  = 7.67 (sa, 1H, NH), 4.22 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.06 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.33-3.25 (m, 4H, CH<sub>2</sub>N), 3.09 (t, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 7.8 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>NH), 1.53-1.52 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>NH), 1.28 (sa, 30H, CH<sub>2</sub>), 0.90-0.86 (m, 9H, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-RMN (75 MHz).  $\delta(\text{ppm})$  = 169.4, 168.2 (CO), 72.1, 69.7 (OCH<sub>2</sub>), 46.9, 46.3 (CH<sub>2</sub>N), 39.1 (CH<sub>2</sub>NH), 31.9 29.6, 29.4, 29.3, 27.1 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>).

ESI-MS:  $m/z$  (%) = 469.3 (100%) [M+H]<sup>+</sup>.

### Síntesis del fragmento 2-hidroxi-N,N-dioctilacetamida (4)



**Figura 155.- Síntesis del fragmento 4**

Se sintetiza a partir de dioctilamina (0.79 mL, 2.62 mmol) y glicolato de metilo (0.2 mL, 2.62 mmol) de acuerdo al procedimiento general de formación de amidas asistida por microondas. Se calienta a 160 °C durante 30 min en un reactor microondas. El crudo de reacción se disuelve en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) y se extrae con agua (10 mL), HCl 1 N (10 mL) y una disolución saturada de NaCl (10 mL). La fase orgánica se seca (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro) y se elimina el disolvente a presión reducida. La muestra se purifica por cromatografía en columna (gel de

<sup>246</sup> La síntesis de Me-1 se detalla dentro del apartado de procedimientos generales de formación de éteres

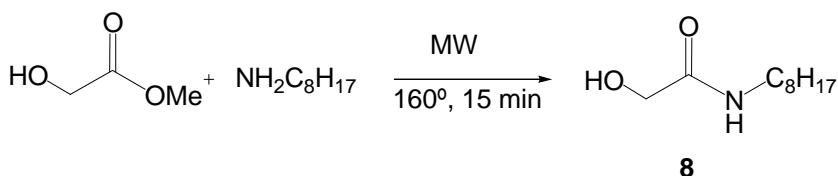
sílice, (97:3)<sub>%vol</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) obteniéndose el producto **4** puro como un aceite (305.0 mg, 39%). Los datos obtenidos por RMN coinciden con los encontrados en la bibliografía.<sup>242</sup>

**<sup>1</sup>H-RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).  $\delta(ppm)$  = 4.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 3.69 (s, 1H, OH), 3.38-3.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>N), 3.07-3.02 (m, 2H, CH<sub>2</sub>N), 1.70-1.50 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.45-1.15 (m, 20H, CH<sub>2</sub>), 1.00-0.75 (m, 6H, CH<sub>3</sub>) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).  $\delta(ppm)$  = 171.0 (CO), 59.7 (CH<sub>2</sub>O), 46.1, 45.8, (CH<sub>2</sub>N), 31.8, 31.7, 29.3, 29.2, 29.1, 28.5, 27.5, 27.0, 26.8, 22.6 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>).

**ESI-MS:**  $m/z$  (%) = 300.3 (100%) [M+H]<sup>+</sup>.

### Síntesis del fragmento 2-hidroxi-N-octilacetamida (**8**)



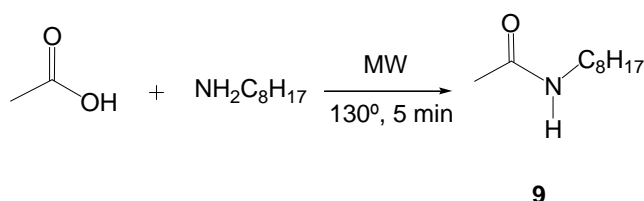
**Figura 156.-** Síntesis del fragmento **8**

Se sintetiza a partir de N-octilamina (0.51 g, 3.93 mmol) y glicolato de metilo (0.35 g, 3.93 mmol) de acuerdo al procedimiento general de formación de amidas asistida por microondas. Se calienta a 160 °C durante 15 min en un reactor microondas. El crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, (97:3)<sub>%vol</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) obteniéndose **8** como un aceite (0.65 g, 88%). Pureza por HPLC-MS 94.4 %.

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).  $\delta(ppm)$  = 8.00 (s, 1H, NHCO), 4.42 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH-CO), 3.34-3.14 (m, 2H, CH<sub>2</sub>N), 1.58-1.40 (m, 12H, CH<sub>2</sub>), 1.38-1.13 (m, 12H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 0.85 (t, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz).  $\delta(ppm)$  = 171.0 (CO), 62.1 (CH<sub>2</sub>O), 39.2 (CH<sub>2</sub>N), 31.9, 29.32, 29.26, 27.0, 22.7 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>).

### Síntesis del fragmento N-octilacetamida (**9**)



**Figura 157.-** Síntesis del fragmento **9**

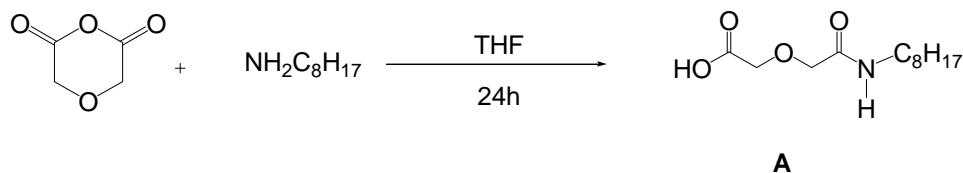
Se sintetiza a partir de N-octilamina (0.26 g, 2.00 mmol) y ácido acético (0.14 g, 2.40 mmol) de acuerdo al procedimiento general de formación de amidas con microondas. Se calienta a 130 °C durante 5 min en un reactor microondas. El crudo se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, (97:3)<sub>%vol</sub> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) obteniéndose el producto **9** puro como un aceite amarillo (0.21 mg, 60%). Los datos de RMN obtenidos coinciden con los encontrados en la bibliografía.<sup>242</sup>

**<sup>1</sup>H-RMN** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz).  $\delta(ppm)$  = 5.60 (sa, 1H, NHCO), 3.29-3.12 (m, 2H, CH<sub>2</sub>N), 1.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56-1.39 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 1.33-0.97 (m, 10H, CH<sub>2</sub>), 0.86 (t, <sup>3</sup>J<sub>(H,H)</sub> = 6.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C).  $\delta(ppm)$  = 171.0 (CO), 59.7 (CH<sub>2</sub>O), 46.1, 45.8, (CH<sub>2</sub>N), 31.8, 29.6, 29.28, 29.21, 27.0, 22.7 (CH<sub>2</sub>), 23.3, 14.1 (CH<sub>3</sub>).

## Procedimiento de síntesis de amidas por apertura de anhídridos

### Síntesis del fragmento ácido 2-((octilcarbamoil)metoxi)acético (reactivo intermedio A)



**Figura 158.- Síntesis del reactivo intermedio A**

A una disolución de anhídrido glicólico (2.40 g, 20.68 mmol) se adiciona *N*-octilamina (2.38 g, 20.68 mmol) en THF (1.8 L), bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente. La mezcla se agita durante 24h. Transcurrido ese tiempo, se adiciona HCl 1N (15 mL), se separan las fases y se lava con HCl 1N (2x15 mL). La fase orgánica se seca ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro) y se elimina el disolvente a presión reducida, tras añadir éter de petróleo al aceite anaranjado resultante se obtiene un sólido blanco que es lavado ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) y secado. El sólido obtenido (**A**) se purifica por cromatografía en columna (gel de sílice, (95:5) $_{\text{vol}}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) para dar **A** como un sólido blanco (1.02 g, 21%).

$^1\text{H-RMN}$  (400 MHz).  $\delta(\text{ppm})$  = 6.75 (sa, 1H, NH), 4.21 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.12 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.33-3.28 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{NH}$ ), 1.55-1.50 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$ ), 1.30-1.27 (m, 10H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90-0.86 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

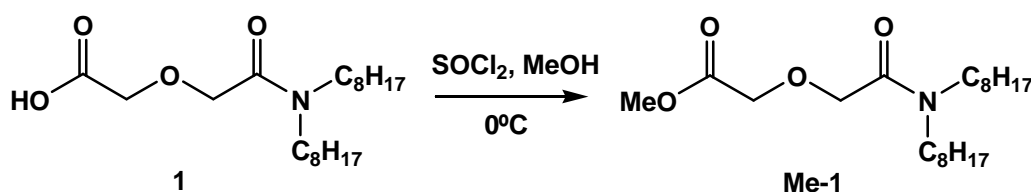
$^{13}\text{C-RMN}$  (100 MHz).  $\delta(\text{ppm})$  = 172.2 ( $\text{COOH}$ ), 170.3 ( $\text{CONH}$ ), 70.7 ( $\text{OCH}_2$ ), 68.5 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.3 ( $\text{NCH}_2$ ), 31.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.1, 29.1, 29.1, 26.7, 22.5 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ).

HRMS para  $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_4$ : teórico 244.1549; encontrado 244.1551.

## SÍNTESIS DE ÉSTERES

### Procedimiento general de formación de ésteres

#### Síntesis del éster metílico del fragmento 1, 2-(2-(diocetilamino)-2-oxoetoxi)acetato de metilo (Me-1)



**Figura 159.- Síntesis del éster metílico del fragmento 1, Me-1**

Sobre una disolución de ácido **1** (22.2 g, 62.1 mmol) en MeOH anhidro (100 mL) se adiciona, a 0 °C, cloruro de tionilo (4.98 mL, 68.3 mmol) gota a gota. La mezcla se agita durante 3h a temperatura ambiente y se neutraliza lentamente con una disolución saturada de  $\text{NaHCO}_3$  (250 mL, ¡cuidado! hay emisión de gases). Se extrae con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3X100 mL). La fase orgánica resultante se seca ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro), se filtra y se elimina el disolvente bajo presión reducida (350 mbar, 40 °C), obteniéndose el compuesto **Me-1** como un aceite amarillo claro (22.4 g, 97%).<sup>245</sup>

$^1\text{H-RMN}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz).  $\delta(\text{ppm})$  = 4.27 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.26 (s, 2H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.75 (s, 3H,  $\text{CH}_3\text{OCO}$ ), 3.33-3.24 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.23-3.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.58-1.44 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.35-1.27 (m, 24H,  $\text{CH}_2$ ), 0.98-0.92 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

### Síntesis del fragmento acetato de 2-(2-(octilamino)-2-oxoetoxi)acetato de octilo (D)

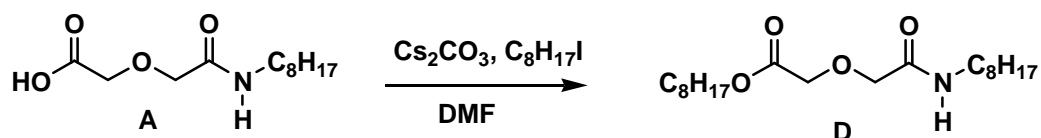


Figura 160.- Síntesis del reactivo intermedio D

Sobre una disolución del fragmento **A** (apartado anterior, Figura 158) (400.0 mg, 1.12 mmol) y  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  (401.0 mg, 1.23 mmol) en DMF anhidra (12 mL) y bajo atmósfera de argón, se adiciona 1-iodooctano (0.22 mL, 1.23 mmol). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 h. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina, (98:2) $_{\text{vol}}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ . La mezcla se neutraliza con HCl 1 N y  $\text{H}_2\text{O}$  y se agitó durante 20 min. La disolución se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  y se lava con  $\text{NaHSO}_3$  (40%) y una disolución saturada de NaCl, se seca ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro) y se elimina el disolvente a presión reducida. El residuo obtenido se purifica mediante cromatografía en columna (gel de sílice, (98:2) $_{\text{vol}}$   $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) obteniéndose el fragmento **D** puro como un aceite incoloro (380.0 mg, 72%).

### SÍNTESIS FALLIDAS

#### Síntesis del fragmento 2-(2-(3-(3-aminopropoxi)propilamino)-2-oxoetoxi)-N,N-diocetilacetamida (25)

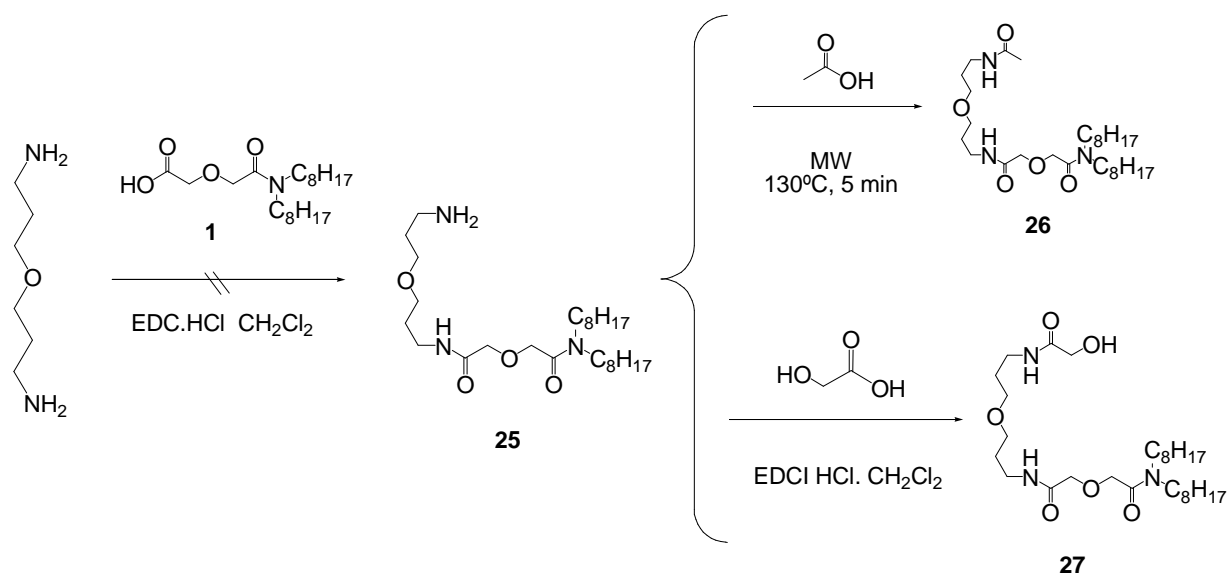


Figura 161.- Síntesis del fragmento 25, 26 y 27

La reacción se llevó a cabo según el procedimiento general descrito anteriormente. A una disolución de 3,3'-oxibis(propan-1-amina) (1.5 mL, 10.67 mmol) y EDCI.HCl (2.147 g, 11.20 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (30.0 mL) se añadió el ácido **1** disuelto en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (10.0 mL) y se dejó agitando 48h. Desgraciadamente el compuesto **25** no fue obtenido y su síntesis no ha podido ser llevada a cabo hasta el momento.

## **PUBLICACIONES**





## PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

### 1. Publicaciones en Revistas Internacionales

- 1.1. **Hydrolysis and Radiation Stability of m-Xylylene Bis-diglycolamide: Synthesis and Quantitative Study of Degradation Products by HPLC–APCI+**  
Hitos Galán, María Teresa Murillo, Rosa Sedano, Ana Núñez, Javier de Mendoza, Amparo González-Espartero and Pilar Prados  
*European Journal Organic Chemistry (EJOC)*, volume 2011, Issue 20-21, pages 3959-3969.
- 1.2. **Synthesis and Evaluation of Lipophilic BTBP Ligands for An/Ln Separations in Nuclear Waste Treatment: Effect of Alkyl Substitution on Extraction Properties and Implications for Ligand Design**  
Lewis, F. W. Harwood, L. M. Hudson, M.J. Distler, P. John, J. Galán H. Núñez, A. González-Espartero, A.  
*European Journal Organic Chemistry (EJOC)*, 2011: Aceptado para su publicación: Acceptance 201101576.
- 1.3. **Radiolytic and Hydrolytic Stability of TODGA-Characterisation and Quantification of Degradation Compounds by HPLC–APCI+**  
Ana Núñez, Hitos Galán, Amparo González-Espartero, Berta Camafort, Javier de Mendoza and Rosa Sedano.  
*Solvent Extraction and Ion Exchange*: enviado para su publicación, diciembre 2011

### 2. Congresos Internacionales

- 2.1. **Radiolytic Stability of TODGA-Characterisation and Quantification of Degradation Compounds**  
Ana Núñez, Hitos Galán, Amparo González-Espartero, Berta Camafort, Javier de Mendoza and Rosa Sedano.  
*ISEC 2011. Proceedings 19 International Solvent Extraction Conference. 3<sup>rd</sup> -7<sup>th</sup> October 2011. Santiago, Chile.*
- 2.2. **Development of an Extraction Process for the Removal of Technetium-99 from Waste Streams**  
Patricia Paviet-Hartmann, Audrey Roman, Keri Campbell, Jared Horkleya, Eric Brown, Ana Nuñez Gomez-Aleixandre and Amparo G. Espartero  
*ISEC 2011. Proceedings 19 International Solvent Extraction Conference. 3<sup>rd</sup> -7<sup>th</sup> October 2011. Santiago, Chile.*
- 2.3. **Extraction of Technetium using Benzyl Tributyl Ammonium Chloride as Extractant**  
Patricia Paviet-Hartmann, Jared Horkleya, Audrey Roman, Keri Campbell, Ana Núñez Gomez-Aleixandre and Amparo G. Espartero  
*Proceedings in Global 2011 Innovative Nuclear Energy System Towards 2030 and Beyond, September 4-9, 2011, Nagoya, Japan.*
- 2.4. **Towards “Stability Rules” for Radiolysis of bis-DGA Compounds**  
Ana Núñez, Hitos Galán, Amparo González-Espartero.  
First ACSEPT International Workshop, 31<sup>st</sup> March-2<sup>nd</sup> April, 2010. Lisbon, Portugal.

- 2.5. Extraction of Technetium as  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  Species in the UREX Process.**  
Patricia Paviet-Hartmann, **Ana Nunez Gomez-Aleixandre**, Joshua Pak, Amparo Glez Espartero, Frederic Poineau, Amber Wright, Edward Mausolf, Kenneth R. Czerwinski.  
**Proceedings (75509) 17<sup>th</sup> International Conference on Nuclear Engineering. 12<sup>th</sup> - 16<sup>th</sup> July 2009. Brussels, Bélgica.**
- 2.6. Complexation and Extraction of Tc(II) with Novel Methylresorcin[4]Arene Derivatives**  
Patricia Paviet-Hartmann, **Ana Nunez Gomez-Aleixandre**, Joshua Pak Amparo Glez Espartero, Frederic Poineau, Amber Wright, Edward Mausolf Ian Kihara, and Jeff Hess  
**33th Actinide Separation Conference. 18<sup>th</sup> -21<sup>th</sup> May, 2009. Tahoe City, CA (USA).**
- 2.7. Qualitative and Quantitative Study of the Radiolytic Products of Bis-DGA UAM-069 Used for Actinides(III) and Lathanides(III) Co-Extraction Processes**  
H. Galán, A.G. Espartero, P. Prados, **A. Núñez**, M.T. Murillo, R. Sedano, J. de Mendoza  
**33th Actinide Separation Conference. 18<sup>th</sup> -21<sup>th</sup> May, 2009. Tahoe City, CA (USA).**
- 2.8. Stability Against Hidrolysis and Radiolysis of Bis-DGA UAM-069 and UAM-081 for the Co-Extraction of Actinide(III) and Lanthanide(III) from High Level Wastes Issued from PUREX Process.**  
A.G. Espartero, P. Prados, M.T. Murillo, J. Sánchez-Quesada, J. C. Iglesias-Sánchez, **A. Núñez**, J. de Mendoza  
**The 10<sup>th</sup> OECD NEA, International Exchange Meeting on Actinide and Fission Product Partitioning and Transmutation, 6<sup>th</sup>-10<sup>th</sup> October, 2008. Mito, Japan.**

### **3. Congresos Nacionales**

- 3.1. Extracción Selectiva de Tecnecio como Complejo  $[\text{Tc(II)(NO)(H}_2\text{O)(AHA)}_2]^+$  mediante Compuestos Macrocíclicos en el Proceso UREX+**  
**Ana Núñez**, Patricia Paviet-Hartmann, Frederic Poineau, Amber Wright, Edward Mausolf, Amparo G. Espartero and Kenneth Czerwinski.  
**35<sup>a</sup> Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española. 28-30 octubre 2009, Sevilla.**
- 3.2. Estudio Cualitativo y Cuantitativo de los Productos Radiolíticos de la Bis-DGA UAM-069 desarrollada para la co-extracción de Actínidos(III) y Lantánidos(III)**  
H. Galán, A.G. Espartero, P. Prado<sup>s</sup>, **A. Núñez**, M.T. Murillo, R. Sedano, J. de Mendoza  
**35<sup>a</sup> Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española. 28-30 octubre 2009, Sevilla.**
- 3.3. Estabilidad de la Bis-DGA UAM-081 bajo Condiciones Experimentales Simulando un Proceso Industrial de Separación de Actínidos Minoritarios.**  
A.G. Espartero, P. Prados, M.T. Murillo, J. Sánchez-Quesada, J. C. Iglesias-Sánchez, **A. Núñez**, J. de Mendoza.  
**34<sup>a</sup> Reunión Anual de la Sociedad Nuclear Española. 29-31 octubre 2008, Murcia.**

# Hydrolysis and Radiation Stability of *m*-Xylylene Bis-diglycolamide: Synthesis and Quantitative Study of Degradation Products by HPLC–APCI<sup>+</sup>

Hitos Galán,<sup>[a]</sup> María Teresa Murillo,<sup>[a]</sup> Rosa Sedano,<sup>[b]</sup> Ana Núñez,<sup>[c]</sup> Javier de Mendoza,<sup>[d]</sup> Amparo González-Espartero,<sup>[c]</sup> and Pilar Prados<sup>\*[a]</sup>

**Keywords:** Bis-diglycolamides / Lanthanides / Actinides / Radiochemistry / Nuclear waste

For nuclear hydrometallurgical separation process development, it is necessary to demonstrate the stability of the extracting systems, since it is well known that radio- and hydrolytic degradation leads to undesirable effects, such as a decrease in selectivity, poorer phase separation and third-phase formation. Recently, we have developed a new family of bis-diglycolamide (bis-DGA) molecules with high distribution coefficients (*D*) for Eu<sup>III</sup> over Am<sup>III</sup>. One of these bis-DGA extractants, namely, compound **1**, showed high distribution coefficients even under gamma irradiation at 1000 kGy with external <sup>60</sup>Co sources. We report herein a detailed account on the stability of **1** against radio- and hydrolysis. We have also identified and quantified the sub-products formed during the irradiation process. Qualitative and quantitative

analyses of irradiated **1** were performed by HPLC–MS, indicating the presence of seventeen degradation compounds. All fragments (**2–18**) were identified and synthesized independently. To complete this study, the An<sup>III</sup> and Ln<sup>III</sup> extraction properties of these fragments were assessed under the same experimental conditions as those used to evaluate the An<sup>III</sup> and Ln<sup>III</sup> extraction by irradiated **1**. Despite the significance of a decrease in the concentration of **1**, Am/Eu *D* values are still quite high. This means that at least some degradation products also act as efficient extractants. It is relevant to remark that two of the major degradation products (compounds **3** and **11**) are stable to radiation and showed high *D* values for Am<sup>III</sup> and Eu<sup>III</sup> extraction.

## Introduction

One of the strategies used for spent nuclear fuel management is the hydrometallurgical treatment of high level-liquid waste (HLLW), coming from the PUREX process, in two steps.<sup>[1]</sup> The first one consists of co-extraction of trivalent actinides (An<sup>III</sup>) and trivalent lanthanides (Ln<sup>III</sup>) by the DIAMEX process (DIAMide EXtraction), which removes part of the nitric acid and most of the fission products.<sup>[2]</sup> The second step, called the SANEX process (Selective ActiNide EXtraction), separates the An<sup>III</sup>/Ln<sup>III</sup> group.<sup>[3]</sup> In these processes, organic ligands are used as cation extractants in apolar solvents. Since the system is in contact with highly radioactive solutions, for process development it is not only necessary to demonstrate high extrac-

tion coefficients (*D*) for An<sup>III</sup> and Ln<sup>III</sup>, but also to demonstrate the stability of the extractant. It is well known that radio- and hydrolytic degradation during the extraction process leads to undesirable effects, such as a decrease of selectivity, poorer phase separation and third-phase formation. Most often, the new species generated have extracting properties that markedly differ from those of the original ligands.<sup>[4]</sup> Although several technologies have been used to determine the degradation process,<sup>[5]</sup> a study to assess the structure of these compounds has not been performed yet.

Previously, we have described a family of bis-DGA extractants containing either rigid spacers or flexible alkyl chains that co-extract An<sup>III</sup> and Ln<sup>III</sup>. Specifically, compound **1** with a *m*-xylylene spacer between the diglycolamide subunits showed higher selectivity than simple diglycolamides for Eu<sup>III</sup> over Am<sup>III</sup> extraction from 3 M solutions of nitric acid in a mixture (95:5 vol.-%) of hydrogenated tetrapropylene (HTP)/1-octanol (Figure 1).<sup>[6]</sup>

To evaluate the effect of hydrolysis and extended irradiation on the distribution coefficients, we have studied the degradation products of **1** by HPLC–APCI<sup>+</sup> and fragments **2–18** were identified (Figure 1). These compounds have been synthesized and their extraction properties have been assessed separately. Finally, quantification of **1** and its degradation products has been performed by HPLC–APCI<sup>+</sup> after irradiation of **1** under different experimental conditions and pretreatments of the organic solutions.

[a] Departamento de Química Orgánica (C-I), Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid Carretera de Colmenar Viejo 15.3 km, 28049 Madrid, Spain Fax: +34-91-4973966 E-mail: pilar.prados@uam.es

[b] Servicio Interdepartamental de Investigación (SIDI), Facultad de Ciencias, Universidad Autónoma de Madrid Carretera de Colmenar Viejo 15.3 km, 28049 Madrid, Spain

[c] Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avda. Complutense 22, 28040 Madrid, Spain

[d] Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), 43007 Tarragona, Spain

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201100443>.

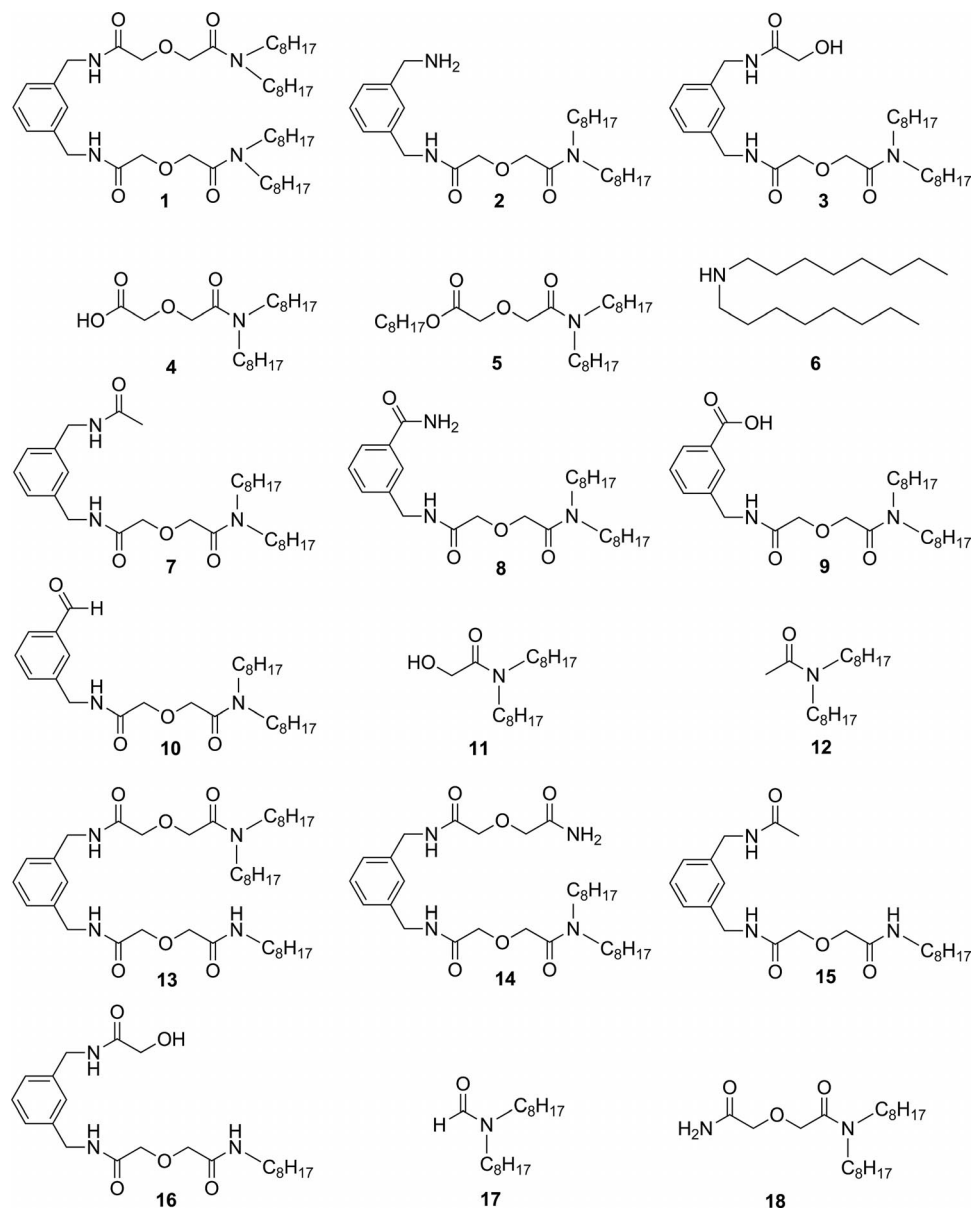


Figure 1. Radiolytic degradation products of **1**.

## Results and Discussion

### Synthesis

Compound **1** was prepared according to the procedure previously described by us.<sup>[6]</sup> Compound **2** was obtained from commercially available *tert*-butyl 3-(aminomethyl)-benzylcarbamate in two steps by coupling with carboxylic acid **4**<sup>[7]</sup> followed by hydrolysis of the *tert*-butoxycarbonyl group (Scheme 1).

Carboxylic acid **19** was prepared from diglycolic anhydride by following the general procedure.<sup>[6]</sup> Compounds **13** and **14** were synthesized by activation of the corresponding carboxylic acids {**19** and 2-[(carbamoyl)methoxy]acetic acid} with EDC·HCl followed by addition of amine **2**, whereas compound **7** was obtained by reaction of acetyl

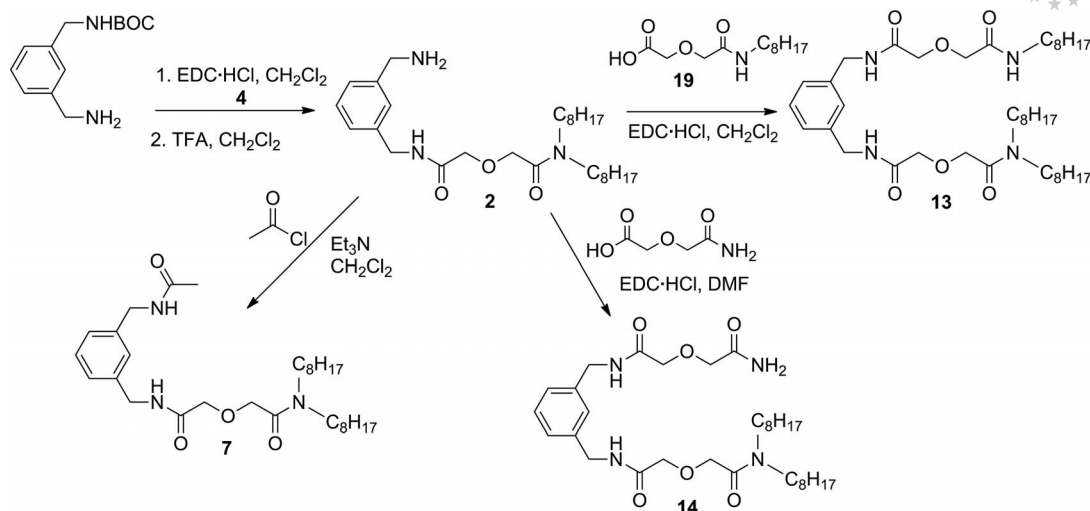
chloride with amine **2** in the presence of triethylamine (Scheme 1).

Similar procedures were used to obtain compounds **3**, **15** and **16** (Scheme 2).

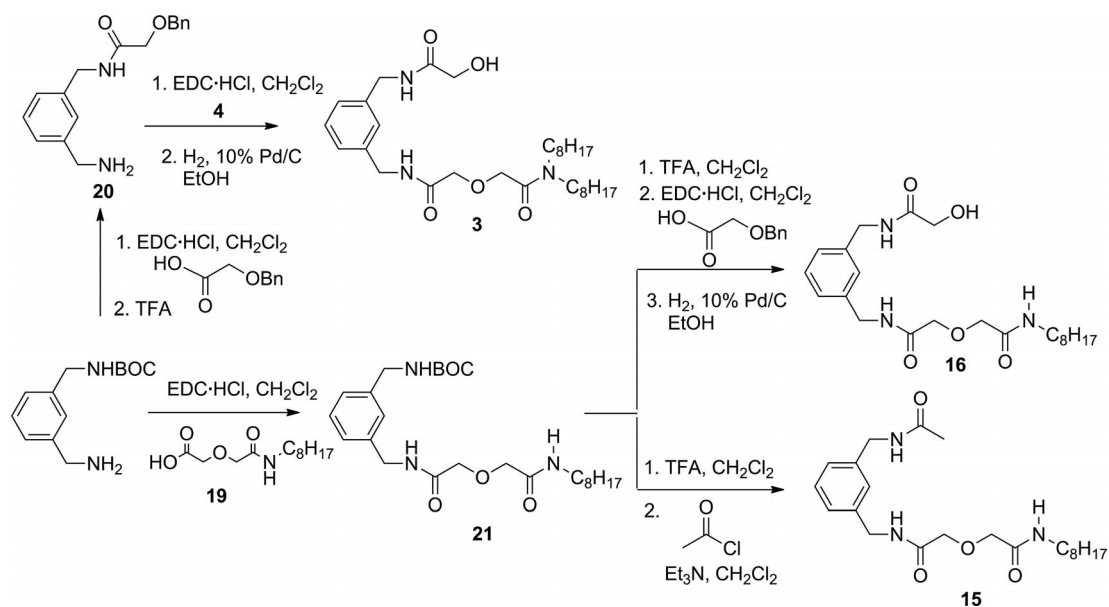
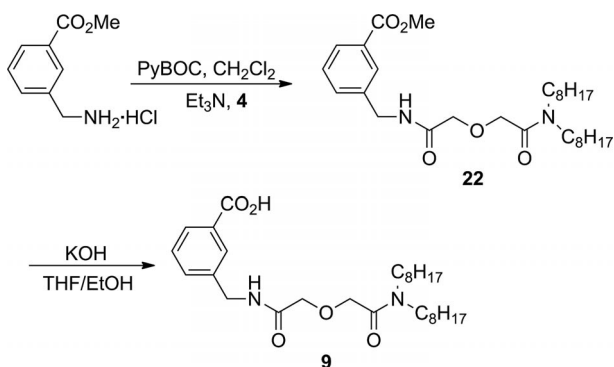
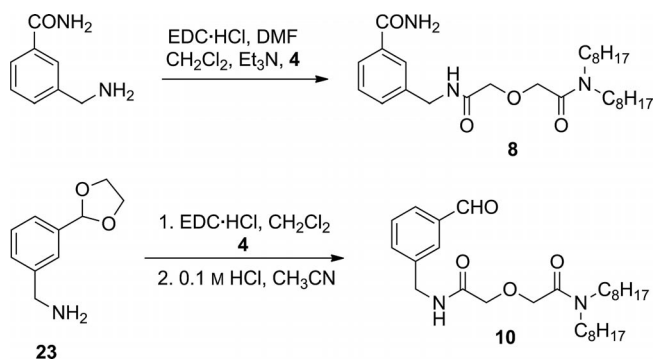
Compound **9** was obtained by basic hydrolysis of ester **22**, which was prepared from methyl [3-(methoxycarbonyl)-phenyl]methylammonium chloride by coupling with carboxylic acid **4**<sup>[7]</sup> (Scheme 3).

Compound **8** was prepared by coupling of compound **4**<sup>[7]</sup> with 3-(aminomethyl)benzamide, whereas aldehyde **10** was synthesized from amine **23**<sup>[8]</sup> by coupling with carboxylic acid **4**<sup>[7]</sup> followed by hydrolysis of the acetal (Scheme 4).

Ester **5** was prepared by *O*-alkylation of carboxylic acid **4**<sup>[7]</sup> whereas amide **11** was obtained in two steps from 2-(benzyloxy)acetic acid followed by hydrogenolysis of amide **24** (Scheme 5).

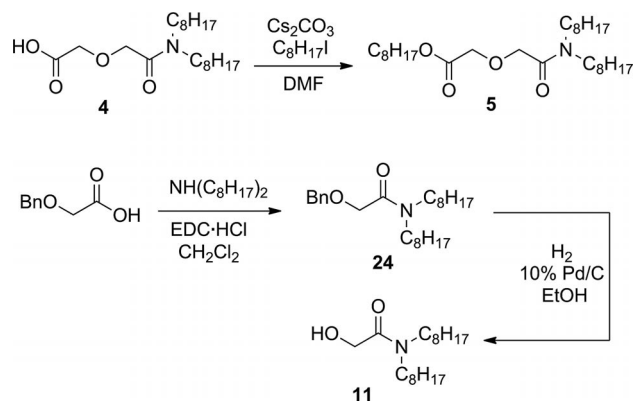
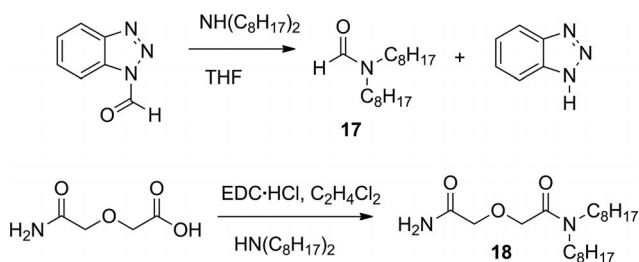


Scheme 1. Synthesis of compounds **2**, **7**, **13** and **14**. TFA = trifluoroacetic acid, EDC = *N'*-(3-dimethylaminopropyl)-*N*-ethylcarbodiimide.

Scheme 2. Synthesis of compounds **3**, **15** and **16**.Scheme 3. Synthesis of compound **9**.Scheme 4. Synthesis of compounds **8** and **10**.

The synthesis of **17** was carried out quantitatively from dioctylamine by using 1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole-1-carbaldehyde as the acylation agent. Finally, compound **18** was

obtained from 2-[(carbamoyl)methoxy]acetic acid and dioctylamine in the presence of EDC·HCl. (Scheme 6).

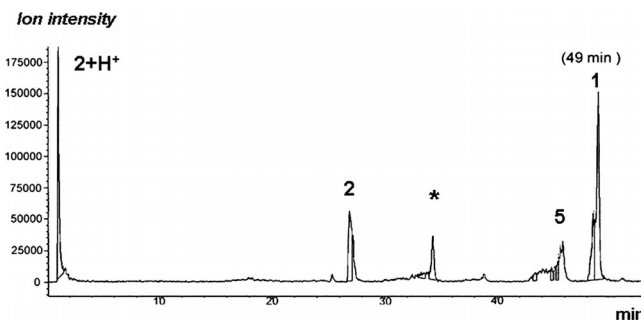
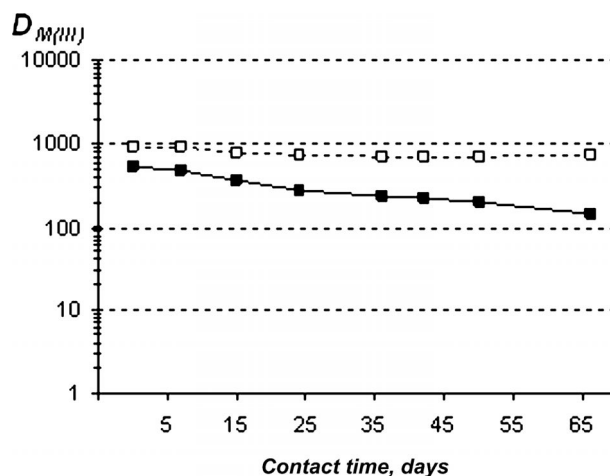
Scheme 5. Synthesis of compounds **5** and **11**.Scheme 6. Synthesis of compounds **17** and **18**.

### Stability of **1** towards Hydrolysis

Hydrolysis experiments were performed at 25 °C, using a 0.1 M solution of **1**<sup>[6]</sup> in a mixture of dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%), in contact for 42 days with a 3 M solution of nitric acid. Samples were analyzed qualitatively by HPLC–APCI<sup>+</sup> after 7, 15, 36, and 42 days. Structures of compounds **2**, **5** and the methyl ester of **4** were established from the mass spectra of all peaks of the chromatograms, showing in all cases a similar qualitative composition (Figure 2). As expected, hydrolysis takes place on the amide group and compound **5** was formed from **4** due to the presence of 1-octanol in the sample. Quantitative analysis of **1** throughout the hydrolysis was performed by HPLC–APCI<sup>+</sup>; 18.6% of **1** remained after 42 days of contact time. This result is in contrast with *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycolamide (TODGA), which remains stable after four weeks in contact with 3 M nitric acid.<sup>[9]</sup> The solvents used in both cases justify the different behaviour observed, since for **1** the presence of 1-octanol facilitates hydrolysis, whereas for TODGA an apolar solvent, dodecane, was employed.

$\text{Am}^{\text{III}}$  and  $\text{Eu}^{\text{III}}$  extraction was performed by using the organic solutions obtained after the period studied. A higher decrease in the distribution coefficients of Am ( $D_{\text{Am}} = 226$ ; 42 days) than for Eu ( $D_{\text{Eu}} = 682$ ; 42 d) were obtained (Figure 3, Table 1, dose 0).

Despite the significant decrease in the concentration of **1**, Am/Eu  $D$  values were still quite high. This means that at least some of the degradation products act as efficient extractants, compounds **2**, **4** and **5** are most likely because they possess diglycolamide groups that could coordinate to the cation.

Figure 2. HPLC chromatogram of **1** (0.1 M) in dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%) after 42 d in contact with 3 M  $\text{HNO}_3$ . \* Methyl ester of compound **4**, formed during the analytical process.Figure 3. Stability of **1** towards hydrolysis. Organic phase: **1** (0.1 M) in dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%). Aqueous phase:  $^{152}\text{Eu}$  and  $^{241}\text{Am}$  tracers in 3 M  $\text{HNO}_3$ . ■: Am, □: Eu.

### Stability of **1** towards Radiolysis

Initially, the stability of **1** against radiolysis was determined in three solvents commonly employed in hydrometallurgical processes for actinide partitioning: 1-octanol and dodecane/1-octanol (90:10 and 95:5 vol.-%). Solutions of **1** (0.1 M) were pre-equilibrated with 3 M nitric acid and subsequently irradiated at 250, 500, 750 and 1000 kGy integrated doses ( $3.7 \text{ kGy h}^{-1}$  dose rate) with external  $^{60}\text{Co}$  sources. Non-irradiated samples of **1**, under the same conditions, were stored as references for aging control. Finally, the distribution coefficients for Am/Eu were determined (Table 1).

The extraction experiments showed that the Am/Eu distribution coefficients decreased as the integrated doses increased. After irradiation at 1000 kGy, samples still showed high distribution coefficients for  $\text{Am}^{\text{III}}$  and  $\text{Eu}^{\text{III}}$ , in agreement with TODGA stability under the same experimental conditions [1000 kGy, dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%),  $D_{\text{Am}} = 121$  and  $D_{\text{Eu}} = 458$ ; see the Supporting Information]. Nevertheless, these values were lower when 1-octanol was used.



Table 1. Distribution coefficients of **1** irradiated with different integrated doses.<sup>[a]</sup>

Dose [kGy]	Solvent [vol.-%]	$D_{Am}$	$D_{Eu}$
0	1-octanol	22	123
	dodecane/1-octanol (90:10)	374	>1000
	dodecane/1-octanol (95:5)	600	>1000
250	1-octanol	10	52
	dodecane/1-octanol (90:10)	327	905
	dodecane/1-octanol (95:5)	595	880
500	1-octanol	7	29
	dodecane/1-octanol (90:10)	—	—
	dodecane/1-octanol (95:5)	361	996
750	1-octanol	5	17
	dodecane/1-octanol (90:10)	255	713
	dodecane/1-octanol (95:5)	233	885
1000	1-octanol	3.5	13
	dodecane/1-octanol (90:10)	156	652
	dodecane/1-octanol (95:5)	180	780

[a] Organic phase: **1** (0.1 M) in different solvents. Aqueous phase:  $^{241}Am$  and  $^{152}Eu$  tracers in 3 M  $HNO_3$ .

Qualitative analysis of the irradiated samples (1000 kGy) was performed by HPLC–APCI<sup>+</sup> under different conditions, without solvent (raw), or dissolved in 1-octanol or dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%), previously pre-equilibrated with 3 M  $HNO_3$ . The HPLC chromatograms showed the presence of at least 17 degradation compounds, the structures of which were assigned from the mass spectra (**2–18**, Figure 1).

The relative amounts of the signals varied depending on the experimental conditions (Figure 4). The results show a significant decrease in the signal of compound **1** when a solvent was employed; this was more significant when its polarity increased. The sample of **1** without solvent displayed the highest resistance to radiation, in good agreement with the results obtained for TODGA.<sup>[9]</sup>

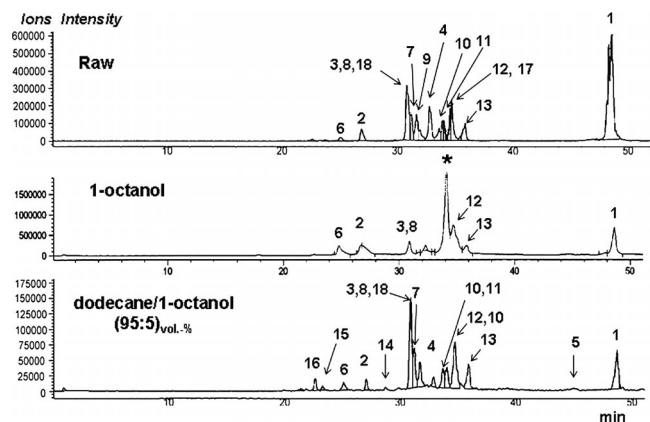


Figure 4. HPLC chromatograms of **1** after 1000 kGy of integrated dose. \* Methyl ester of compound **4**, formed during the analytical process.

As in the hydrolysis study, the high distribution coefficients found after irradiation indicated that some of the degradation products also took part in the extraction. To demonstrate this, fragments **2–18** were synthesized and analyzed by HPLC–APCI<sup>+</sup> (SCAN method) to confirm that their mass spectra and retention times were in agreement

with previously identified structures. It can be concluded that radiolysis takes place mainly at the amide (compounds **2** and **18**) and ether functions (compounds **3**, **7**, **15** and **16**). In addition, benzylic oxidation (compounds **8**, **9** and **10**) and octyl chains breaking (compounds **13** and **14**) were also produced.

Distribution coefficients of  $Am^{III}$  and  $Eu^{III}$  for each fragment were determined. Compounds **2**, **3**, **8**, **9**, **10**, **14** and **18**, which still have diglycolamide groups in their structures, showed high values for  $D_{Am}$  and  $D_{Eu}$  (Table 2). Unfortunately, during extraction a third phase was observed for compounds **7** and **13**, displaying high distribution coefficients.

Table 2. Distribution coefficients of  $Am^{III}$  and  $Eu^{III}$  for compounds **1–18**.<sup>[a]</sup>

Compound	$D_{Am}$	$D_{Eu}$	Compound	$D_{Am}$	$D_{Eu}$
<b>1</b>	600	>1000	<b>1</b> irradiated	180	780
<b>2</b>	125	526	<b>11</b>	1.5	1.6
<b>3</b>	313	433	<b>12</b>	<0.001	<0.001
<b>4</b>	0.071	0.18	<b>13</b>	[b]	[b]
<b>5</b>	<0.001	<0.001	<b>14</b>	262	245
<b>7</b>	[b]	[b]	<b>15</b>	0.055	0.102
<b>8</b>	232	>1000	<b>16</b>	0.419	0.668
<b>9</b>	50	300	<b>17</b>	<0.001	<0.001
<b>10</b>	30	150	<b>18</b>	74	277

[a] Organic phase: 0.1 M of each compound in a mixture of dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%). Aqueous phase:  $^{241}Am$  and  $^{152}Eu$  tracers in 3 M  $HNO_3$ . [b] A third phase was observed.

To evaluate the effect of nitric acid during the irradiation process, quantitative analysis of irradiated samples of **1** (0.1 M) at 500 and 1000 kGy ( $2.6 \text{ kGy h}^{-1}$  dose rate) was carried out in dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%) with and without pre-equilibration. Initially, calibration curves were performed with 0.01, 0.1, 0.5 and 1 mM for **1** and for each synthesized fragment (**2–18**). Known concentrations of each compound and mixtures of all of them were employed for calibration, and the results are in agreement with those for the initial concentration (see the Supporting Information). Irradiated samples of **1** and compounds **2–18** were diluted 200 and 100 times with MeOH/1-octanol (90:10 vol.-%) and data were collected in triplicate, and the final concentrations were calculated as the average of the three measurements. Quantitative analysis showed a higher final concentration of **1** in the presence of nitric acid (1000 kGy pre-equilibrated sample: 13.6 mM, without pre-equilibration: 2.2 mM). Although nitric acid causes partial hydrolysis of **1**, it seems to play a protective role during irradiation. This result is in contrast with others previously published.<sup>[10a,10c,10d]</sup> To the best of our knowledge, only one similar behaviour has been reported.<sup>[10b]</sup>

Surprisingly, comparison of data at 500 and 1000 kGy reveals that fragments **3** and **11** do not degrade with increasing the irradiation dose (Figure 5).

Additionally, an experiment has been carried with compounds **3** and **11** irradiated separately. Qualitative analysis by HPLC–MS of the irradiated samples revealed that neither compound had been degraded by radiolysis, especially compound **3** (Figure 6). This is relevant because **3** shows

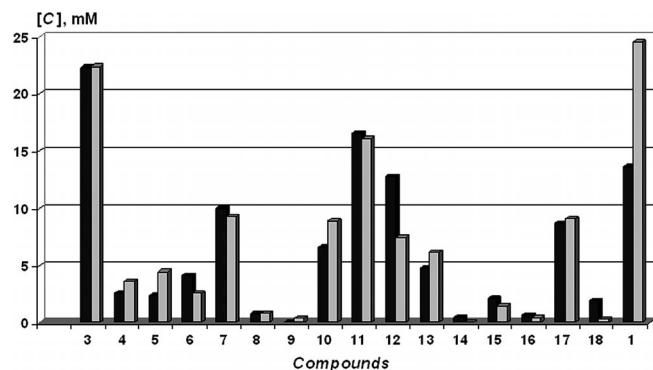


Figure 5. Concentration of **1** and fragments **2–18** after irradiation of **1** (0.1 M) samples in dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%), pre-equilibrated with 3 M HNO<sub>3</sub>. Black: 1000 kGy, grey: 500 kGy.

high distribution coefficients for Am and Eu, in addition to being stable to radiation. This structure could be considered as a model to develop a new series of extractants with enhanced resistance towards irradiation. This behaviour could be due to the formation of an enol in the acidic environment, which in turn would be stabilized by formation of an intramolecular hydrogen bond.

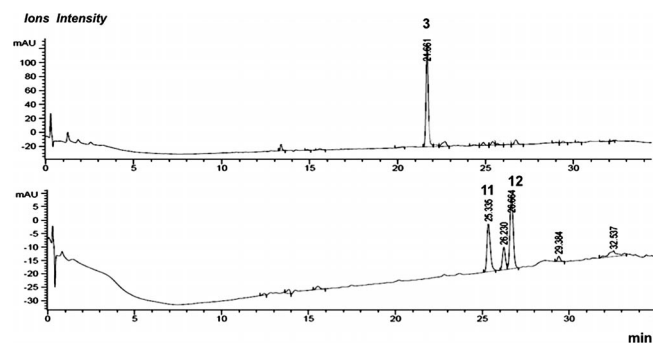


Figure 6. HPLC chromatograms of **3** and **11** in dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%), pre-equilibrated with 3 M HNO<sub>3</sub>, after 1000 kGy of integrated dose at 9.5 kGy h<sup>-1</sup>.

To simulate the irradiation conditions for a counter-current extraction process, we repeated the quantification study up to 1000 kGy (3.1 kGy h<sup>-1</sup> dose rate) in only one step, expanding the range of experimental conditions. These experimental conditions were chosen to compare samples with and without solvent [dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%), HTP/1-octanol (95:5 vol.-%)], different treatments (with and without pre-equilibration with 3 M HNO<sub>3</sub>, and in contact with 3 M HNO<sub>3</sub>).

As expected, no significant differences were found between the solvents chosen but an important decrease in the concentration of **1** was observed. Figure 7 summarizes the results. An increase in the concentration of fragments **8**, **9**, and **18** was produced when a sample without solvent was irradiated (raw). For a sample that had not been pre-equilibrated, a higher concentration of fragment **12** was obtained,

which was produced by cleavage of the ether group. It is worth emphasizing that compound **11**, also arising from cleavage of the ether group, was obtained in similar concentrations under all studied conditions.

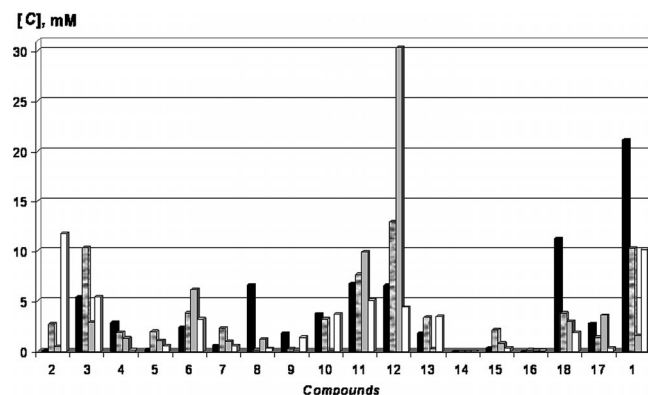


Figure 7. Concentration of **1** and fragments **2–18** after irradiation up to 1000 kGy of **1** (0.1 M) samples in (95:5 vol.-%) dodecane/1-octanol under several conditions. Black: raw, lines: pre-equilibrated, grey: no pre-equilibrated, white: in contact.

## Conclusions

This study showed that Am/Eu *D* values of **1** in dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%) pre-equilibrated with 3 M nitric acid were still quite high, even after irradiation up to 1000 kGy, despite the significant decrease in the concentration of **1**. This meant that at least some of the degradation products also acted as efficient extractants. The presence of nitric acid during the irradiation procedure prevented further degradation of **1**. For the first time, the identified hydrolytic and radiolytic degradation fragments have also been synthesized, allowing their extraction properties to be studied and their concentration after irradiation to be quantified. It should also be noted that two of the major degradation products in the mixture (compounds **3** and **11**) were stable to irradiation, showing high capacity to extract Am<sup>III</sup> and Eu<sup>III</sup>. Compound **3** could be considered as a model to develop a new series of extractants with enhanced resistance towards irradiation.

## Experimental Section

**General Methods:** Solvents were freshly distilled and dried before use by standard methods. All chemicals were used as purchased. The NMR spectroscopy experiments (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}) were carried out at 500 (125), 400 (100) or 300 (75) MHz and reported chemical shifts ( $\delta$ ) are externally referenced to the residual solvent signal and are given in ppm. Mass spectra were recorded on a REFLEX spectrometer by MALDI-TOF, on a VG Autospec spectrometer by FAB<sup>+</sup> or on Waters LCT Premier spectrometer for ESI methods. Elemental analyses were performed on a LECO CHN 932 micro-analyser and reported as percentages. TLC was performed on silica gel Alugram Sil G/UV254 (Macherey–Nagel) sheets. HTP was used in AREVA's Reprocessing Plant. *N,N*-Dioctylacetamide (**12**)<sup>[11]</sup> was obtained according to the procedure described.



**General Procedure to Obtain Amides:** A solution of the corresponding amine (1 equiv.), in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  or DMF was added to a solution of corresponding acid (1.2 equiv., 0.4 M) and EDC·HCl (1.2 equiv.), in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  and under argon atmosphere, and stirred for some time at room temp. A solution of 1 M HCl was added and the mixture was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic phase was washed with a solution of 1 M HCl and water, and finally dried ( $\text{MgSO}_4$ ). The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography.

**2-{2-[3-(Aminomethyl)benzylamino]-2-oxoethoxy}-*N,N*-dioctylethanamide (2):** Prepared by coupling *tert*-butyl 3-(aminomethyl)benzylcarbamate (1.42 mL, 6.35 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5.0 mL) with carboxylic acid **4**<sup>[7]</sup> (2.7 g, 7.62 mmol) and EDC·HCl (1.46 g, 7.62 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20.0 mL). The mixture was stirred for 24 h. The organic solution was washed with citric acid and brine. Purification by flash column chromatography (silica gel, 96:4  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) gave *tert*-butyl 3-({2-[2-(dioctylamino)-2-oxoethoxy]acetamido}methyl)benzylcarbamate as a yellow oil (1.50 g, 41%). This oil was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20.0 mL) and trifluoroacetic acid (0.99 mL) was added. The solution was stirred at room temp. for 2 h and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was dissolved in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , and the organic phase was washed with  $\text{NaHCO}_3$  and water, and finally dried ( $\text{MgSO}_4$ ) to give **2** (1.21 g, 98%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.00 (br. s, 1 H, NH), 7.29–7.25 (m, 2 H, ArH), 7.18 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 2 H, ArH), 4.48 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 6.0 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.21 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.11 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.84 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.26 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.6 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.05 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.7 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.87 (br. s, 2 H,  $\text{NH}_2$ ), 1.55–1.43 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.32–1.19 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90–0.83 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 169.5, 168.1 (CO), 138.6 (Ar), 128.8, 126.5, 126.3, 126.2 (ArH), 71.9, 69.5 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 46.8, 46.3, 46.2, 42.8 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 31.83, 31.76, 29.4, 29.3, 29.28, 29.25, 29.20, 28.9, 27.6, 27.0, 26.9, 22.7, 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. MS MALDI-TOF (dithranol):  $m/z$  (%) = 476.3 (100) [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{28}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_3 \cdot 1/2\text{MeOH} \cdot 1/2\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (534.20): calcd. C 65.20, H 9.81, N 7.87; found C 65.40, H 9.37, N 7.26.

**2-(2-{3-[(2-Hydroxyacetamido)methyl]benzylamino}-2-oxoethoxy)-*N,N*-dioctylacetamide (3):** Prepared by coupling **20**<sup>[12]</sup> (350.0 mg, 1.23 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5.0 mL) with carboxylic acid **4**<sup>[7]</sup> (661.0 mg, 1.85 mmol) and EDC·HCl (355.0 mg, 1.85 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5.0 mL). The mixture was stirred for 48 h to give 2-[2-{3-[(2-(benzyloxy)acetamido)methyl]benzylamino}-2-oxoethoxy]-*N,N*-dioctylacetamide (417.0 mg, 54%). Then, a hydrogen flow was passed through a solution of this compound (417.0 mg, 0.67 mmol) and 10% Pd/C (catalytic amount) in EtOH (25.0 mL) for 30 min. The mixture was stirred under a hydrogen atmosphere at room temp. for 12 h. The mixture was filtered through Celite and the solvent was removed under reduced pressure. The residue was purified by column chromatography (silica gel, 97:3 → 95:5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) to give **3** (220.0 mg, 63%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.99 (br. s, 1 H, NH), 7.28–7.15 (m, 4 H, ArH), 7.12 (br. s, 1 H, NH), 4.46 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 6.0 Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.37 (br. s, 1 H, OH), 4.21 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.09 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.07 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.32–3.23 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.11–3.03 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.78 (br. s, 1 H, OH), 1.58–1.42 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35–1.17 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.92–0.83 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 172.2, 169.3, 168.1 (CO), 138.7, 138.5 (Ar), 128.7, 126.8, 126.7, 126.0 (ArH), 71.3, 70.0, 62.2 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 46.8, 46.3, 42.5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 31.7, 31.6, 29.3, 29.13, 29.07, 28.8, 27.5, 26.9, 26.8 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 534.4 (100) [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{30}\text{H}_{51}\text{N}_3\text{O}_5$

(533.74): calcd. C 67.51, H 9.63, N 7.87; found C 67.32, H 9.64, N 7.51.

**3-({2-[2-(Dioctylamino)-2-oxoethoxy]acetamido}methyl)benzamide (8):** Prepared by coupling of 3-(aminomethyl)benzamide (95.0 mg, 0.63 mmol) and  $\text{Et}_3\text{N}$  (0.09 mL, 0.63 mmol) in dry DMF (2.0 mL) with carboxylic acid **4**<sup>[7]</sup> (271.4 mg, 0.76 mmol) and EDC·HCl (145.5 mg, 0.76 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3.0 mL). The mixture was stirred for 24 h and the solvent was removed under reduced pressure. Purification by column chromatography [using a reservoir Bond Elut (Varian) of 10 mL, with 3 cm silica gel, 95:5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ] gave **8** (212.0 mg, 68%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.17 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 6.3 Hz, 1 H, NH), 7.83 (s, 1 H, ArH), 7.76 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.5 Hz, 1 H, ArH), 7.44–7.28 (m, 2 H, ArH), 7.09 (br. s, 1 H, NH), 6.11 (br. s, 1 H, NH), 4.51 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 6.3 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.24 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.10 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.30–3.16 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.11–2.98 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.58–1.37 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.36–1.12 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90–0.76 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 169.8, 169.4, 168.3 (CO), 138.5, 133.8 (Ar), 130.9, 128.7, 126.8, 125.9 (ArH), 71.8, 69.4 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 46.9, 46.3, 42.4 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 31.8, 29.7, 29.3, 29.20, 29.16, 29.1, 28.9, 27.5, 27.0, 26.8, 22.58, 22.56 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 490.3 (100) [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{28}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4$  (489.69): calcd. C 68.68, H 9.67, N 8.58; found C 68.61, H 9.52, N 8.29.

**2-[2-(3-Formylbenzylamino)-2-oxoethoxy]-*N,N*-dioctylacetamide (10):** Prepared by coupling of **23**<sup>[8]</sup> (2.21 g, 12.35 mmol), carboxylic acid **4**<sup>[7]</sup> (3.40 g, 14.83 mmol) and EDC·HCl (2.84 g, 14.82 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100.0 mL). The mixture was stirred for 24 h. Purification by column chromatography [using a reservoir Bond Elut (Varian) of 10 mL, with 3 cm silica gel, 95:5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ] gave 2-[2-[3-(1,3-dioxolan-2-yl)benzylamino]-2-oxoethoxy]-*N,N*-dioctylacetamide as a yellow oil (3.91 g, 61%). HCl (0.1 M, 2.0 mL) was added to a solution of this oil (1.05 g, 2.02 mmol) in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (35.0 mL) and the mixture was stirred for 24 h at room temp. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was partitioned in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ . The organic phase was washed with  $\text{NaHCO}_3$  and  $\text{H}_2\text{O}$  and finally dried ( $\text{MgSO}_4$ ). The solvent was removed under reduced pressure to give **10** (932.0 mg, 97%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 9.92 (s, 1 H, CHO), 8.46 (br. s, 1 H, NH), 7.76 (s, 1 H, ArH), 7.69 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.6 Hz, 1 H, ArH), 7.52 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.9 Hz, 1 H, ArH), 7.40 (t, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 7.6 Hz, 1 H, ArH), 4.50 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 6.0 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.19 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.08 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.27–3.14 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.06–2.92 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.52–1.35 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.31–1.05 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.86–0.70 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 192.2 (CHO), 170.0, 168.3 (CO), 139.7, 136.7 (Ar), 133.9, 129.2, 129.0, 128.4 (ArH), 72.1, 69.7 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 46.8, 46.3, 42.3 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 31.8, 29.3, 29.20, 29.16, 29.12, 28.9, 27.5, 27.0, 26.8, 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.1 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 475.3 (100%) [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_4$  (474.68): calcd. C 70.85, H 9.77, N 5.90; found: C, 69.98, H, 9.81; N, 5.61.

***N,N*-Dioctyl-2-[2-{3-[(2-[2-(octylamino)-2-oxoethoxy]acetamido}methyl)benzylamino]-2-oxoethoxy}acetamide (13):** Prepared by coupling of amine **2** (200.0 mg, 0.42 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5.0 mL) with carboxylic acid **19** (155.0 mg, 0.63 mmol) and EDC·HCl (121.0 mg, 0.63 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5.0 mL). The mixture was stirred for 24 h. Purification by column chromatography (silica gel, 98:2  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) gave **13** (217.0 mg, 73%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.16 (br. s, 1 H, NH), 7.33–7.15 (m, 4 H, ArH), 6.92 (br. s, 1 H, NH), 6.64 (br. s, 1 H, NH), 4.51 (d, <sup>3</sup> $J_{\text{H,H}}$  = 5.9 Hz, 4 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.27 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.15 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.12 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.07 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.40–3.25

(m, 4 H, CH<sub>2</sub>N), 3.20–3.15 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 1.60–1.40 (m, 6 H, CH<sub>2</sub>), 1.39–1.15 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>), 0.94–0.82 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 169.7, 168.6, 168.4, 168.2 (CO), 138.9, 138.4 (Ar), 129.0, 126.9, 126.8, 126.7 (ArH), 71.7, 71.14, 71.06, 69.4 (CH<sub>2</sub>O), 46.8, 46.2, 42.8, 42.6 (CH<sub>2</sub>N), 39.1, 31.8, 31.7, 29.6, 29.3, 29.23, 29.19, 29.15, 28.9, 27.6, 27.0, 26.94, 26.85, 22.61, 22.58 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 703.4 (100) [M + H]<sup>+</sup>. C<sub>40</sub>H<sub>70</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O (721.07): calcd. C 66.63, H 10.07, N 7.77; found C 66.75, H 9.84, N 8.07.

**2-[2-(3-{[2-(2-Amino-2-oxoethoxy)acetamido]methyl}benzylamino)-2-oxoethoxy]-*N,N*-dioctylacetamide (14):** Prepared by coupling of amine **2** (200.0 mg, 0.42 mmol), 2-[(carbamoyl)methoxy]acetic acid (67.2 mg, 0.51 mmol) and EDC·HCl (96.7 mg, 0.51 mmol) in dry DMF (2.5 mL). The mixture was stirred for 72 h. Purification by column chromatography [using a reservoir Bond Elut (Varian) of 10 mL, with 3 cm silica gel, 95:5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH] gave **14** (175.0 mg, 70%) as yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 8.18 (br. s, 1 H, NH), 7.62 (br. s, 1 H, NH), 7.25–7.02 (m, 5 H, ArH, NH), 6.10 (br. s, 1 H, NH), 4.45–4.32 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>N), 4.20 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.04 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.98 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.89 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.31–3.17 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.10–2.97 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 1.58–1.40 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.36–1.12 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 0.94–0.78 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 171.7, 169.9, 168.8, 168.3 (CO), 138.8, 138.5 (Ar), 128.8, 126.72, 126.65 (ArH), 71.6, 70.9, 70.5, 69.4 (CH<sub>2</sub>O), 46.8, 46.3, 42.7 (CH<sub>2</sub>N), 31.8, 31.7, 29.23, 29.15, 28.9, 27.6, 27.0, 26.9, 22.59, 22.57 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 591.2 (100) [M + H]<sup>+</sup>. Purity by HPLC–MS 81.9%.

**2-(2-Amino-2-oxoethoxy)-*N,N*-dioctylacetamide (18):** Prepared by coupling of *N,N*-dioctylamine (1.36 mL, 4.51 mmol), 2-[(carbamoyl)methoxy]acetic acid (500.0 mg, 3.76 mmol) and EDC·HCl (864.2 mg, 4.51 mmol) in dry 1,2-dichloroethane (15.0 mL). The mixture was stirred at 40 °C for 9 h and then 12 h at room temp. Purification by column chromatography [using a reservoir Bond Elut (Varian) of 60 mL, with 5 cm silica gel, 95:5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH] gave **18** (683.0 mg, 51%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.80 (br. s, 1 H, NH), 5.50 (br. s, 1 H, NH), 4.25 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.08 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.36–3.24 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.14–3.03 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 1.60–1.45 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.37–1.18 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 0.92–0.83 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 172.7, 168.3 (CO), 71.9, 69.8 (CH<sub>2</sub>O), 47.0, 46.4 (CH<sub>2</sub>N), 31.9, 31.8, 29.4, 29.31, 29.26, 29.1, 28.9, 27.7, 27.1, 27.0, 26.9, 22.6 (CH<sub>2</sub>), 14.2 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 357.4 (100) [M + H]<sup>+</sup>. C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (356.54): calcd. C 67.37, H 11.31, N 7.86; found C 67.55, H 11.36, N 7.77.

***tert*-Butyl 3-[(2-[2-(Octylamino)-2-oxoethoxy]acetamido)methyl]benzylcarbamate (21):** Prepared by coupling of *tert*-butyl 3-(aminomethyl)benzylcarbamate (1.35 mL, 8.46 mmol), **19** (1.48 g, 6.07 mmol) and EDC·HCl (1.16 g, 6.07 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30.0 mL). The mixture was stirred for 36 h. Purification by column chromatography (6 × 10 cm silica gel, 100% → 95:5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) gave **21** (1.47 g, 50%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.35–7.17 (m, 4 H, ArH), 6.98 (br. s, 1 H, NH), 6.62 (br. s, 1 H, NH), 5.05 (br. s, 1 H, NH), 4.48 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 4.30 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 4.08 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.01 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.34–3.21 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 1.57–1.47 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.47 [s, 9 H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.39–1.19 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>), 0.95–0.83 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 168.1, 167.9, 155.6 (CO), 139.3, 137.8 (Ar), 128.7, 126.3, 126.2 (ArH), 79.3 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 70.8, 70.7 (CH<sub>2</sub>O), 44.0, 42.5, 38.7 (CH<sub>2</sub>N), 31.4, 29.1, 28.8, 28.7 (CH<sub>2</sub>), 28.0 [OC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 26.5, 22.2

(CH<sub>2</sub>), 13.7 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 464.2 (17) [M + H]<sup>+</sup>, 408 (18) [M<sup>+</sup> – C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>], 364 (8) [408 – CO<sub>2</sub>], 307 (19) [M<sup>+</sup> – 157], 57 (100) [C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>. C<sub>25</sub>H<sub>41</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub> (463.61): calcd. C 64.77, H 8.91, N 9.06; found C 64.47, H 8.85, N 8.91.

**2-(Benzyloxy)-*N,N*-dioctylacetamide (24):** Prepared by coupling of *N,N*-dioctylamine (0.45 mL, 1.50 mmol), 2-(benzyloxy)acetic acid (250.0 mg, 1.50 mmol) and EDC·HCl (317.1 mg, 1.65 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15.0 mL). The mixture was stirred for 24 h. Then, a solution 10% of citric acid was added and the mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic phase was washed with brine and water and finally dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). The solvent was removed under reduced pressure and the residue was triturated in hexane to give **24** (378.2 mg, 65%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 7.44–7.27 (m, 5 H, ArH), 4.65 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>Ar), 4.18 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>CO), 3.41–3.28 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.26–3.15 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 1.64–1.45 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.40–1.16 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 0.96–0.83 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 168.6 (CO), 137.6 (Ar), 128.4, 128.1, 127.8 (ArH), 73.2 (OCH<sub>2</sub>Ar), 69.0 (CH<sub>2</sub>CO), 47.1, 45.7 (CH<sub>2</sub>N), 31.81, 31.75, 29.4, 29.28, 29.25, 29.2, 29.0, 27.6, 27.1, 26.8, 22.64, 22.61 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 390.3 (100) [M + H]<sup>+</sup>. C<sub>25</sub>H<sub>43</sub>NO<sub>2</sub> (389.61): calcd. C 77.07, H 11.12, N 3.60; found C 77.04, H 11.03, N 3.77.

**Octyl 2-[2-(dioctylamino)-2-oxoethoxy]acetate (5):** 1-Iodoctane (0.22 mL, 1.23 mmol) was added to a mixture of compound **4**<sup>[7]</sup> (400.0 mg, 1.12 mmol) and Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (401.0 mg, 1.23 mmol) in dry DMF (12.0 mL) under argon atmosphere. The mixture was stirred at room temp. for 24 h (TLC 98:2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH). Finally, 1 M HCl and H<sub>2</sub>O were added and the solution was stirred for 20 min. The solution was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and washed with NaHSO<sub>3</sub> (40%) and brine, and dried (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by flash column chromatography (silica gel, 98:2 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) to give **5** (380.0 mg, 72%) as a colourless oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 4.23 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.19 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.09 (t, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.29–3.20 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.18–3.10 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 1.63–1.58 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.53–1.40 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.32–1.12 (m, 30 H, CH<sub>2</sub>), 0.87–0.77 (m, 9 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 170.1, 167.9 (CO), 69.4, 67.9, 64.8 (CH<sub>2</sub>O), 46.9, 45.6 (CH<sub>2</sub>N), 31.69, 31.66, 29.24, 29.20, 29.1, 28.9, 28.5, 27.5, 26.9, 26.7, 25.7, 22.5 (CH<sub>2</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 470.4 (100) [M + H]<sup>+</sup>. C<sub>28</sub>H<sub>55</sub>NO<sub>4</sub> (469.74): calcd. C 71.59, H 11.80, N 2.98; found C 71.67, H 11.88, N 3.01.

**2-{2-[3-(Acetamidomethyl)benzylamino]-2-oxoethoxy}-*N,N*-dioctylacetamide (7):** A solution of **2** (300.0 mg, 0.63 mmol) and Et<sub>3</sub>N (0.176 mL, 1.26 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5.0 mL) was added dropwise to a solution of acetyl chloride (0.067 mL, 0.95 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10.0 mL) stirred at 0 °C under argon atmosphere. The mixture was stirred at room temp. for 12 h. The organic solution was washed with 1 M HCl and water, and finally dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed under reduced pressure to afford **7** (204.0 mg, 63%) as an oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C):  $\delta$  = 8.09 (br. s, 1 H, NH), 7.35–7.16 (m, 4 H, ArH), 6.05 (br. s, 1 H, NH), 4.50 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 4.43 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 4.26 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.15 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.36–3.25 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.15–3.06 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 2.04 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.62–1.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.40–1.18 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 0.98–0.84 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 170.0, 169.5, 168.1 (CO), 138.8, 138.6 (Ar), 128.9, 127.1, 126.90, 126.85 (ArH), 71.8, 69.5 (CH<sub>2</sub>O), 46.8, 46.2, 43.6, 42.7 (CH<sub>2</sub>N), 31.8, 31.7, 29.3, 29.24, 29.21, 29.16, 28.9, 27.6, 27.0, 26.9 (CH<sub>2</sub>),

23.22 (CH<sub>3</sub>CO), 22.61, 22.58 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA): *m/z* (%) = 518.2 (100) [M + H]<sup>+</sup>. C<sub>30</sub>H<sub>51</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (517.74): calcd. C 69.59, H 9.93, N 8.12; found C 69.30, H 9.92, N 7.90.

**3-({2-[2-(Diocetyl amino)-2-oxoethoxy]acetamido}methyl)benzoic Acid (9):** KOH (41.7 mg, 0.74 mmol) was added to a solution of **22** (250.0 mg, 0.50 mmol) in THF/EtOH (40 mL, 7:1) stirred at room temp. The mixture was stirred at 70 °C for 3 h. The solvent was eliminated under reduced pressure and the residue was partitioned in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/HCl (1 M). The organic solution was washed with water and finally dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed under reduced pressure to give **9** (196.9 mg, 81%) as a colourless oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 8.26 (br. s, 1 H, NH), 7.90–7.80 (m, 2 H, ArH), 7.46 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.9 Hz, 1 H, ArH), 7.30 (t, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 7.7 Hz, 1 H, ArH), 4.48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.5 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 4.21 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.10 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.30–3.15 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.10–2.95 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 1.55–1.35 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.30–1.10 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 0.90–0.75 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C): δ = 170.6, 170.0, 169.0 (CO), 139.1 (Ar), 132.9 (ArH), 130.7 (Ar), 129.6, 129.3, 129.0, (ArH), 72.1, 69.9 (CH<sub>2</sub>O), 47.4, 46.8, 43.0 (CH<sub>2</sub>N), 32.23, 32.17, 29.8, 29.7, 29.64, 29.60, 29.3, 28.0, 28.4, 27.3, 23.0 (CH<sub>2</sub>), 14.5 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA): *m/z* (%) = 491.3 (100) [M + H]<sup>+</sup>. C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (490.68): calcd. C 68.54, H 9.45, N 5.71; found C 68.54, H 9.43, N 5.27.

**2-Hydroxy-*N,N*-dioctylacetamide (11):** A hydrogen flow was passed through a mixture of **24** (378.2 mg, 0.97 mmol) and 10% Pd/C (catalytic amount) in EtOH (12.0 mL) for 30 min. The mixture was stirred under a hydrogen atmosphere at room temp. for 7 h. Then, the mixture was filtered through Celite, and the solvent was eliminated under reduced pressure and the residue was purified by flash column chromatography (silica gel, 99:1 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) to give **11** (223.2 mg, 77%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 4.13 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>OH), 3.69 (s, 1 H, OH), 3.38–3.33 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.07–3.02 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 1.70–1.50 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.45–1.15 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 1.00–0.75 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 171.0 (CO), 59.7 (CH<sub>2</sub>O), 46.1, 45.8, (CH<sub>2</sub>N), 31.8, 31.7, 29.3, 29.2, 29.1, 28.5, 27.5, 27.0, 26.8, 22.6 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA): *m/z* (%) = 300.3 (100) [M + H]<sup>+</sup>. Purity by HPLC–MS 94.4%.

***N*-[3-(Acetamidomethyl)benzyl]-2-[2-(octylamino)-2-oxoethoxy]acetamide (15):** Trifluoroacetic acid (0.88 mL, 11.43 mmol) was added to a solution of **21** (1.06 g, 2.29 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (13.0 mL) stirred at room temp. The mixture was heated at 40 °C for 3 h. Solvent was removed under reduced pressure, and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic solution was washed with NaHCO<sub>3</sub> and water, and finally dried (MgSO<sub>4</sub>). Solvent was removed under reduced pressure to give *N*-[3-(aminomethyl)benzyl]-2-[2-(octylamino)-2-oxoethoxy]acetamide (0.896 g, quantitative) as a yellow oil. A solution of this oil (250.0 mg, 0.69 mmol) and Et<sub>3</sub>N (0.19 mL, 1.38 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5.0 mL) was added dropwise to a solution of acetyl chloride (0.073 mL, 1.03 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10.0 mL) stirred at 0 °C under an argon atmosphere. The mixture was stirred for 24 h at room temp. The organic solution was washed with 1 M HCl and water, and finally dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, 99:1 → 96:4 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) to afford **15** (235.4 mg, 85%) as an oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.38–7.21 (m, 4 H, ArH), 6.81 (br. s, 1 H, NH), 6.48 (br. s, 1 H, NH), 5.97 (br. s, 1 H, NH), 4.52 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 6.0 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 4.45 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.9 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 4.13 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 4.06 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.34–3.23 (m, 2 H,

CH<sub>2</sub>N), 2.05 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>CO), 1.56–1.46 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.39–1.22 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>), 0.94–0.83 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C): δ = 170.3, 168.6, 168.4 (CO), 139.1, 138.5 (Ar), 129.1, 126.9, 126.8 (ArH), 71.1, 71.0 (CH<sub>2</sub>O), 43.4, 42.8, 39.1 (CH<sub>2</sub>N), 31.8, 29.5, 29.22, 29.18, 26.9 (CH<sub>2</sub>), 23.2 (CH<sub>3</sub>CO), 22.6 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA): *m/z* (%) = 406.3 (100) [M + H]<sup>+</sup>. C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (405.53): calcd. C 65.16, H 8.70, N 10.36; found C 65.31, H 8.70, N 10.35.

**2-Hydroxy-*N*-[3-({2-[2-(octylamino)-2-oxoethoxy]acetamido}methyl)benzyl]acetamide (16):** Trifluoroacetic acid was added (0.88 mL, 11.43 mmol) to a solution of **21** (1.06 g, 2.29 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (13.0 mL) stirred at room temp. The mixture was heated at 40 °C for 3 h. Solvent was removed under reduced pressure, and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic solution was washed with NaHCO<sub>3</sub> and water, and finally dried (MgSO<sub>4</sub>). Solvent was removed under reduced pressure to give *N*-[3-(aminomethyl)benzyl]-2-[2-(octylamino)-2-oxoethoxy]ethanamide (0.896 g, quantitative) as yellow oil. Then, 2-(benzyloxy)acetic acid (201.5 mg, 1.15 mmol) was added at room temp. under an argon atmosphere to a solution of this oil (350.0 mg, 0.96 mmol) and EDC·HCl (221.5 mg, 1.15 mmol) in dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10.0 mL). The mixture was stirred for 48 h at room temp. Then, 1 M HCl was added and the mixture was extracted with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. The organic phase was washed with 1 M HCl and water, and finally dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed under reduced pressure, and the residue was purified by column chromatography (silica gel, 98:2 → 95:5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH) to give 2-(benzyloxy)-*N*-[3-({2-[2-(octylamino)-2-oxoethoxy]acetamido}methyl)benzyl]acetamide (378.0 mg, 77%). A hydrogen flow was passed through a solution of this compound (378.0 mg, 0.74 mmol) and 10% Pd/C (catalytic amount), in EtOH (15.0 mL) for 30 min. The mixture was stirred under a hydrogen atmosphere at room temp. for 3 h. The mixture was filtered through Celite and the solvent was removed under reduced pressure to give **16** (251.0 mg, 80%) as a yellow oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 7.34 (br. s, 1 H, NH), 7.24–7.15 (m, 4 H, ArH), 7.09 (br. s, 1 H, NH), 6.72 (br. s, 1 H, NH), 4.47 (d, <sup>3</sup>J<sub>H,H</sub> = 5.6 Hz, 4 H, CH<sub>2</sub>N), 4.08 (s, 4 H, CH<sub>2</sub>O), 3.99 (s, 2 H, CH<sub>2</sub>O), 3.28–3.19 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 2.43 (br. s, 1 H, OH), 1.57–1.42 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>), 1.36–1.18 (m, 10 H, CH<sub>2</sub>), 0.93–0.80 (m, 3 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C): δ = 173.3, 169.4, 169.2 (CO), 138.6, 138.5 (Ar), 128.9, 126.8, 126.7, 126.4 (ArH), 70.69, 70.65 (CH<sub>2</sub>O), 61.9 (CH<sub>2</sub>OH), 42.7, 42.6, 39.3 (CH<sub>2</sub>N), 31.8, 29.7, 29.4, 29.23, 29.18, 28.4, 26.9, 22.6 (CH<sub>2</sub>), 14.1 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA): *m/z* (%) = 422.1 (25) [M + H]<sup>+</sup>. C<sub>22</sub>H<sub>35</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>·1/3 H<sub>2</sub>O (427.53): calcd. C 61.80, H 8.41, N 9.83; found C 61.86, H 8.30, N 9.73.

***N,N*-Diocetylformamide (17):** A solution of *N,N*-dioctylamine (100.0 mg, 0.41 mmol) in dry THF (3.0 mL) under argon atmosphere was added dropwise to a solution of 1*H*-benzo[*d*][1,2,3]triazole-1-carbaldehyde (57.6 mg, 0.39 mmol) in dry THF (2.5 mL). The mixture was stirred at room temp. for 40 min. The solvent was removed under reduced pressure and the residue was dissolved in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10.0 mL). The organic solution was washed with 2 M NaOH and water, and dried (MgSO<sub>4</sub>). The solvent was removed under reduced pressure to give **17** (101.8 mg, 98%) as a colourless oil. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C): δ = 8.03 (s, 1 H, CHO), 3.36–3.22 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 3.20–3.14 (m, 2 H, CH<sub>2</sub>N), 1.60–1.44 (m, 4 H, CH<sub>2</sub>), 1.37–1.14 (m, 20 H, CH<sub>2</sub>), 0.94–0.79 (m, 6 H, CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, DEPT, 25 °C): δ = 162.7 (CHO), 47.5, 42.2 (CH<sub>2</sub>N), 31.8, 31.7, 29.3, 29.20, 29.15, 28.7, 27.3, 27.0, 26.5, 22.61, 22.60 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (CH<sub>3</sub>) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA): *m/z* (%) = 270.3 (100) [M + H]<sup>+</sup>. Purity by HPLC–MS 99.3%.



**2-[2-(Octylamino)-2-oxoethoxy]acetic Acid (19):** 1-Octylamine (3.06 mL, 20.68 mmol) was added to a solution of diglycolic anhydride (2.40 g, 20.68 mmol) in dry THF (25.0 mL, 0.8 M) stirred at room temp. The mixture was kept under the same conditions for 48 h. The mixture was washed three times with 1 M HCl and water. The organic phase was dried ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) and the solvent was removed. Petroleum ether was added to the resulting orange oil and a white solid appeared. The precipitate was filtered, dried and purified by column chromatography (95:5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) to give **19** (980.0 mg, 19%) as a colorless wax.  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 6.75 (br. s, 1 H, NH), 4.21 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 4.12 (s, 2 H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.33–3.28 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.55–1.50 (m, 2 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.30–1.27 (m, 10 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.90–0.86 (m, 3 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 172.2 ( $\text{CO}_2\text{H}$ ), 170.2 (CONH), 70.5, 68.2 ( $\text{OCH}_2$ ), 39.2 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 31.7, 29.2, 29.13, 29.10, 26.8, 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. HRMS (ES):  $m/z$  calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{NO}_4$  244.1549 [ $\text{M}^+$ ]; found 244.1551.

**Methyl 3-({2-[2-(Diocetylaminio)-2-oxoethoxy]acetamido}methyl)-benzoate (22):** A solution of [3-(methoxycarbonyl)phenyl]methanaminium chloride (850.0 mg, 4.21 mmol) and  $\text{Et}_3\text{N}$  (1.75 mL, 12.6 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5.0 mL) was added to a mixture of **4**<sup>[7]</sup> (1.96 g, 5.48 mmol) and benzotriazole-1-yloxytrispyrrolidinophosphonium hexafluorophosphate (PyBOC; 2.85 g, 5.48 mmol) in dry  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5.0 mL) at room temp. The mixture was stirred under the same conditions for 24 h. Then, a solution of 1 M HCl was added and the mixture was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . The organic phase was washed with 1 M HCl and water, and finally dried ( $\text{MgSO}_4$ ). The solvent was removed under reduced pressure and the residue was purified by column chromatography (silica gel, 95:5  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ ) to give **22** (1.33 mg, 63%) as a yellow oil.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 8.25 (br. s, 1 H, NH), 7.97–7.91 (m, 2 H, ArH), 7.52 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.7 Hz, 1 H, ArH), 7.39 (t,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 7.7 Hz, 1 H, ArH), 4.54 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 6.0 Hz, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 4.24 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.15 (s, 2 H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ), 3.90 (s, 3 H,  $\text{OCH}_3$ ), 3.29–3.24 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 3.09–3.03 (m, 2 H,  $\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.60–1.40 (m, 4 H,  $\text{CH}_2$ ), 1.35–1.15 (m, 20 H,  $\text{CH}_2$ ), 0.95–0.85 (m, 6 H,  $\text{CH}_3$ ) ppm.  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , DEPT, 25 °C):  $\delta$  = 169.7, 168.1, 166.9 (CO), 138.8 (Ar), 132.3 (ArH), 130.4 (Ar), 128.8, 128.7, 128.5 (ArH), 72.0, 69.6 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 52.1 ( $\text{CH}_3\text{O}$ ), 46.8, 46.2, 42.5 ( $\text{CH}_2\text{N}$ ), 31.8, 31.7, 29.3, 29.24, 29.21, 29.15, 28.9, 27.6, 27.0, 26.9, 22.6 ( $\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $\text{CH}_3$ ) ppm. MS (FAB<sup>+</sup>, *m*-NBA):  $m/z$  (%) = 505.3 (100) [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup>.  $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot 1/4\text{H}_2\text{O}$  (509.21): calcd. C 68.40, H 9.60, N 5.50; found C 68.39, H 9.35, N 5.53.

**Extraction Procedure:** Solutions were prepared by dissolving weighed amounts of the corresponding compounds in the appropriate volume (700  $\mu\text{L}$ ) of corresponding solvent up to 0.1 M. Clear organic solutions were pre-equilibrated twice for 5 min with the same volume (700  $\mu\text{L}$ ) of the aqueous phase having the same nitric acid concentration (3 M) as the aqueous phase to be used in the subsequent extraction experiment. Nitric acid solutions were prepared by diluting concentrated nitric acid (65%) with ultrapure water (18  $\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$ ). The behaviour of trivalent actinides and lanthanides were simulated by  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152}\text{Eu}$ , respectively, which were supplied by Isotope Products Laboratories, California (USA). The extraction experiments were performed by mixing the aqueous phase (500  $\mu\text{L}$ ) and the pre-equilibrated organic phase (500  $\mu\text{L}$ ) for 30 min. Both phases were separated by centrifugation at 5000 rpm and 400  $\mu\text{L}$  aliquots of each phase were spiked and conditioned into a 5 mL glass vial for high- and low-energy gamma spectrometry measurements (Canberra-Packard, CIEMAT, Spain), using the  $\gamma$  lines at 59.5 and 121.8 keV for  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152}\text{Eu}$  determination, respectively. The distribution coefficients ( $D_{\text{M}}^{\text{III}}$ ) were calculated as  $[\text{M}^{\text{III}}]_{\text{org}}/[\text{M}^{\text{III}}]_{\text{aq}}$ .

**Hydrolytic Procedure:** The stability studies of **1** against hydrolysis were performed by using six samples (700  $\mu\text{L}$ ) of the organic phase [0.1 M of **1** in a mixture of dodecane/1-octanol (95:5 vol.-%)] pre-equilibrated with 3 M nitric acid, which were contacted with an equal volume of 3 M nitric acid as the aqueous phase. Mixtures were agitated for 5, 12, 19, 26, 36 and 42 d, respectively, with an oscillating mixer at 900 rpm at room temp. [ $(22 \pm 2)$  °C]. After this period,  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152}\text{Eu}$  extraction was assessed by following extraction procedure described.

**Irradiation Procedure:** The stability studies of **1** against irradiation were performed at the CIEMAT Nayade facility, which was a pool 1.2 m<sup>2</sup> by 4.5 m deep. It consisted of 60 sources of  $^{60}\text{Co}$  distributed in six lots with a total activity of  $1.1 \times 10^{14}$  Bq, with a dose rate of 2.6–9.5  $\text{kGy h}^{-1}$ . The irradiation container used provided homogeneous irradiation flux. The 2 mL bottles were sealed with a plastic lid that was loosely screwed on to allow potential over-pressure to level out. No volume decrease was observed during the irradiations, hence evaporation of the solvent was assumed to be negligible. The  $\text{Am}^{\text{III}}$  and  $\text{Eu}^{\text{III}}$  extraction with the irradiated samples of **1** were assessed immediately after irradiation. The bottles were then stored in a freezer while awaiting further HPLC–MS analyses.

**HPLC–APCI<sup>+</sup> Procedure:** HPLC–MS studies were performed by using an HPLC–MS Agilent 1100 (Quadrupole detector 6120A) with a Protonsil C-8 column (50  $\times$  2 mm, 5  $\mu\text{m}$ ) at 40 °C using a gradient of mobile phase [(A: 0.1 vol.-%  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{HCOOH}$ ), (B: 0.1 vol.-%  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCOOH}$ )] in the APCI<sup>+</sup> ionization mode (SCAN). Samples from irradiation were used without pre-evaporation and were diluted in (90:10)  $\text{MeOH}/1\text{-octanol}$  until  $10^{-3}$  M. Calibration curves and verification of these curves were realized with **1** and with each of the synthesized fragments. A quantitative study was carried out by HPLC–APCI<sup>+</sup> (SIM mode) by using irradiated samples of **1**, which were diluted 100 and 200 times. Data were collected in triplicate and the final concentrations of all fragments were calculated as the average of the different dilutions.

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): Spectral characterization data (**1**–**18**). HPLC–MS data of the qualitative and quantitative studies. Distribution coefficients of  $\text{Am}^{\text{III}}$  and  $\text{Eu}^{\text{III}}$  by TODGA after irradiation.

## Acknowledgments

This work was financially supported by grants from the European Projects EUROPART (FI6W-CT-2003-508854) and ACSEPT (Contract Number: FP7-CP-2007-211267) and ENRESA.

- [1] a) H. A. C. McKay in *The PUREX Process, Part I, Introduction in Science and Technology of Tributyl Phosphate* (Eds.: W. W. Schulz, J. D. Navratil), CRC Press, Boca Raton, **1984**; b) J. H. Miles in *The PUREX Process, Part II, Separation of Plutonium and Uranium in Science and Technology of Tributyl Phosphate* (Eds.: W. W. Schulz, J. D. Navratil), CRC Press, Boca Raton, **1984**; c) K. L. Nash, C. Madic, J. Mathur, J. Lacquement in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, Springer, **2006**, ch. 24.
- [2] a) J. N. Mathur, M. S. Murali, K. L. Nash, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 357–390; b) D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, J.-P. Glatz, *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 351–355.
- [3] a) C. Madic, M. Lecomte, P. Baron, B. Boullis, *C. R. Phys.* **2002**, *3*, 797–811; b) D. Magnusson, B. Christiansen, M. Foreman, A. Geist, J. P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 97–106.

- [4] G. Modolo, S. Seekamp, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2002**, *20*, 195–210.
- [5] a) P. B. Ruikar, M. S. Nagar, M. S. Subramanian, K. K. Gupta, N. Varadarajan, R. K. Singh, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1995**, *201*, 125–134; b) J. N. Mathur, M. S. Murali, P. B. Ruikar, M. S. Nagar, A. T. Sipahimalani, A. K. Bauri, A. Banerji, *Sep. Sci. Technol.* **1998**, *33*, 2179–2196; c) L. Berthon, J. M. Morel, N. Zorz, C. Nicol, H. Virelizier, C. Madic, *Sep. Sci. Technol.* **2001**, *36*, 709–728; d) E. A. Mowafy, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2004**, *260*, 179–187; e) E. A. Mowafy, *Radiachim. Acta* **2007**, *95*, 539–545; f) A. Fermvik, L. Berthon, C. Ekberg, S. Englund, T. Retegan, N. Zorz, *Dalton Trans.* **2009**, 6421–6430.
- [6] a) M. T. Murillo, J. Sánchez-Quesada, M. Almaraz, J. de Mendoza, A. González-Espartero, G. Modolo, P. Prados, EP 1923473 (May 21, **2008**); b) M. T. Murillo, A. González-Espartero, J. Sánchez-Quesada, J. de Mendoza, P. Prados, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 107–131.
- [7] H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muehl, *Solvent Extr. Ion Exch.* **1991**, *9*, 435–458.
- [8] M. Erdelyi, M. Varedian, C. Skoeld, I. B. Niklasson, J. Nurbo, A. Persson, J. Bergquist, A. Gogoll, *Org. Biomol. Chem.* **2008**, *6*, 4356–4373.
- [9] Y. Sugo, Y. Sasaki, S. Tachimori, *Radiachim. Acta* **2002**, *90*, 161–165.
- [10] a) A. R. Cook, N. Dimitrijevic, B. W. Dreyfus, D. Meisel, L. A. Curtiss, D. M. Camaioni, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 3658–3666; b) Y. Sugo, Y. Sasaki, T. Kimura, T. Sekine, H. Kudo, *Proceeding of the International Conference Global 2005*, Tusukuba, Japan 9–13 October, paper 368; c) G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 703–721; d) L. Berthon, M.-C. Charbonnel in *Radiolysis of Solvents Used in Nuclear Fuel Reprocessing* (Ed.: B. A. Moyer), *Ion exchange and Solvent Extraction: A Series of Advances* **2010**, vol. 19, ch. 8, pp. 429–513.
- [11] a) J. P. Walsh, L. Fahrnerp, R. M. Bell, *J. Biol. Chem.* **1990**, *265*, 4374–4381; b) H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Abe, *Hydrometallurgy* **2006**, *81*, 153–158.
- [12] D. W. P. M. Löwik, C. R. Lowe, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, *15*, 2825–2839.

Received: March 30, 2011  
Published Online: June 27, 2011



# Synthesis and Evaluation of Lipophilic BTBP Ligands for An/Ln Separation in Nuclear Waste Treatment: The Effect of Alkyl Substitution on Extraction Properties and Implications for Ligand Design

Frank W. Lewis,<sup>\*,[a]</sup> Laurence M. Harwood,<sup>\*,[a]</sup> Michael J. Hudson,<sup>[a]</sup> Petr Distler,<sup>[b]</sup> Jan John,<sup>[b]</sup> Karel Stamberg,<sup>[b]</sup> Ana Núñez,<sup>[c]</sup> Hitos Galán,<sup>[c]</sup> and Amparo G. Espartero<sup>[c]</sup>

**Keywords:** Actinides / Lanthanides / Nuclear waste / Extraction / N ligands

Four new 6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP) ligands, which contain either additional alkyl groups on the pyridine rings or seven-membered aliphatic rings attached to the triazine rings, have been synthesized, and the effects of the additional alkyl substitution in the 4- and 4'-positions of the pyridine rings on their extraction properties with Ln<sup>III</sup> and An<sup>III</sup> cations in simulated nuclear waste solutions have been studied. The speciation of ligand **13** with some trivalent lanthanide nitrates was elucidated by <sup>1</sup>H NMR spectroscopic titrations and ESI-MS. Although **13** formed both 1:1 and 1:2 complexes with La<sup>III</sup> and Y<sup>III</sup>, only 1:2 complexes were ob-

served with Eu<sup>III</sup> and Ce<sup>III</sup>. Quite unexpectedly, both alkyl-substituted ligands **12** and **13** showed lower solubilities in certain diluents than the unsubstituted ligand CyMe<sub>4</sub>-BTBP. Compared to CyMe<sub>4</sub>-BTBP, alkyl-substitution was found to decrease the rates of metal-ion extraction of the ligands in both 1-octanol and cyclohexanone. A highly efficient (*D*<sub>Am</sub> > 10) and selective (*SF*<sub>Am/Eu</sub> > 90) extraction was observed for **12** and **13** in cyclohexanone and for **13** in 1-octanol in the presence of a phase-transfer agent. The implications of these results for the design of improved extractants for radioactive waste treatment are discussed.

## Introduction

One of the major goals in the treatment of nuclear waste from the PUREX process is the selective removal of the radiotoxic minor actinides (Am and Cm) from the lanthanides in a solvent extraction process, known as the SANEX process.<sup>[1]</sup> Once removed, the oxides of these elements may be converted by high-energy neutrons (transmutation) into less radiotoxic or nonradiotoxic elements, which enables safer geological disposal of the remaining waste or they may be used as fuel in their own right in the proposed Generation IV fast reactors.<sup>[2]</sup> This strategy, known as partitioning and transmutation, promises to reduce the environmental impact and ultimately increase the sustainability of nuclear energy.<sup>[3]</sup>

A large number of extractants has been proposed and tested in recent years for their ability to extract actinides in the presence of lanthanides from aqueous nitric acid solutions produced during the PUREX reprocessing of nuclear waste.<sup>[4]</sup> Most promising are the 2,6-bis(1,2,4-triazin-3-yl)pyridine (BTP)<sup>[5]</sup> and 6,6'-bis(1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (BTBP)<sup>[6]</sup> ligands, and one of the latter family, CyMe<sub>4</sub>-BTBP (**1**, Figure 1)<sup>[7,8]</sup> is the current benchmark ligand for the SANEX process, and has been demonstrated on genuine waste-fuel solution.<sup>[9]</sup> The substituted aliphatic rings in **1** are designed to confer solubility in solvents such as 1-octanol, and the absence of benzylic hydrogen atoms enhances the resistance of the ligands to radiolytic degradation caused by free-radical species.<sup>[10]</sup> Recently, it has been shown that the extraction properties of ligands such as **1** can be improved considerably if the ligand is preorganized

[a] Department of Chemistry, University of Reading, Whiteknights, Reading RG6 6AD, UK  
Fax: +44-118-378-6121  
E-mail: f.lewis@reading.ac.uk  
l.m.harwood@reading.ac.uk

[b] Department of Nuclear Chemistry, Czech Technical University in Prague, Břehová 7, 115 19 Prague 1, Czech Republic  
Fax: +420-222-317-626  
E-mail: jan.john@fjfi.cvut.cz

[c] Centro de Investigaciones Energéticas, Medio Ambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Avda. Complutense 40, 28040 Madrid, Spain  
Fax: +34-913-460-837  
E-mail: amparo.espartero@ciemat.es

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/ejoc.201101576>.

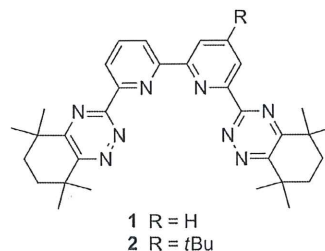


Figure 1. Structures of **1** and **2**.



## FULL PAPER

F. W. Lewis, L. M. Harwood, et al.

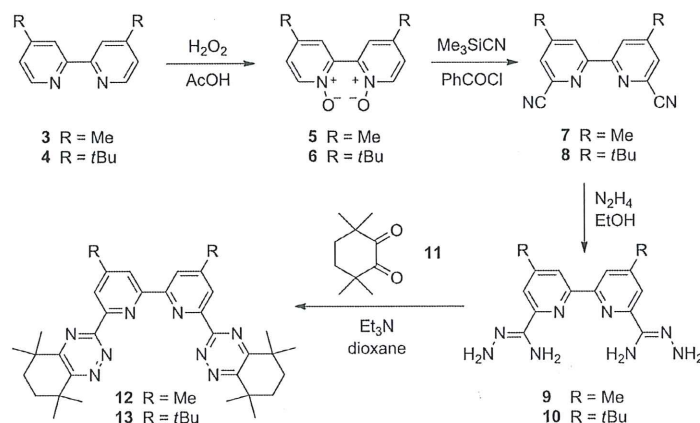
for metal binding with a phenanthroline moiety, which locks the ligand into the required *cis* conformation.<sup>[11]</sup>

The *tert*-butyl-substituted derivative **2**<sup>[12]</sup> (Figure 1) possesses a higher solubility than **1** in suitable diluents such as 1-octanol and cyclohexanone,<sup>[13]</sup> although its solvent extraction kinetics are slower than those of **1**. More recently, a symmetrical BTP ligand derived from camphor has shown both improved solubility and fast extraction kinetics compared to related BTP ligands.<sup>[14]</sup> However, this ligand is susceptible to precipitate formation in contact with nitric acid solutions of high acidity. A high extractant solubility is desirable for the treatment of waste solutions that contain high concentrations of metal ions, such as those produced in the PUREX process.<sup>[15]</sup> In this study, we have synthesized and evaluated some lipophilic symmetrical BTBP ligands based on **1**, which contain either two additional alkyl groups or seven-membered aliphatic rings, in order to determine the effects of these modifications on the solubilities and extraction properties of the ligands, and our results are reported herein.

## Results and Discussion

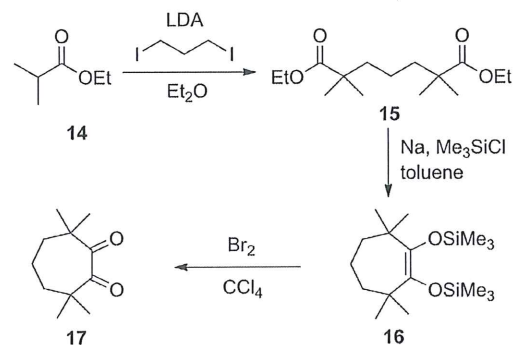
## Ligand Synthesis

The 4,4'-disubstituted BTBP ligands **12** and **13** were synthesized using the methodology previously used to synthesize **1**.<sup>[7,8]</sup> Oxidation of the 2,2'-bipyridines **3** and **4** with hydrogen peroxide in acetic acid afforded the bis-*N*-oxides **5**<sup>[16,17]</sup> and **6**,<sup>[17,18]</sup> which were converted into the dicarbonitriles **7**<sup>[17,19]</sup> and **8**<sup>[17]</sup> by a Reissert–Henze reaction with trimethylsilyl cyanide and benzoyl chloride in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (CAUTION: trimethylsilyl cyanide is a volatile hydrogen cyanide equivalent). The dicarbonitriles **7** and **8** were treated with hydrazine hydrate in ethanol to generate the new dicarbohydrazonamides **9** and **10** in 81 and 79% yield, respectively. Finally, the condensation of **9** and **10** with 3,3,6,6-tetramethylcyclohexane-1,2-dione **11**<sup>[20]</sup> (which was synthesized by a modified procedure)<sup>[11,21]</sup> furnished the new 4,4'-disubstituted BTBP ligands **12** and **13** (Scheme 1).

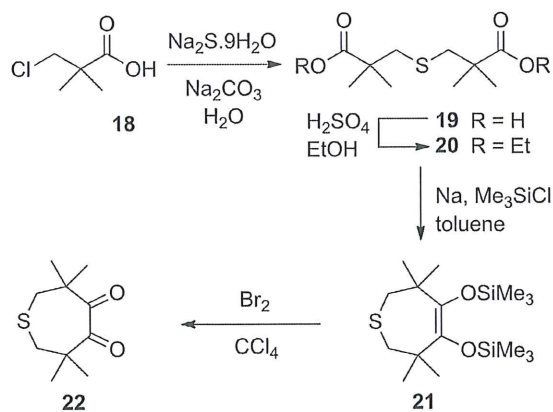


Scheme 1.

We also reasoned that a BTBP ligand that contained a seven-membered aliphatic ring would have a higher solubility than **1** in suitable organic diluents. Consequently, we pursued the synthesis of BTBPs **24** and **25** derived from the condensation of dicarbohydrazonamide **23**<sup>[22]</sup> with the seven-membered ring diketones **17** and **22**.  $\alpha$ -Diketones **17**<sup>[23–25]</sup> and **22**<sup>[23,24,26]</sup> were synthesized according to literature procedures as shown in Schemes 2 and 3. The intramolecular acyloin reaction of diesters **15**<sup>[23b]</sup> and **20**<sup>[27]</sup> with



Scheme 2.

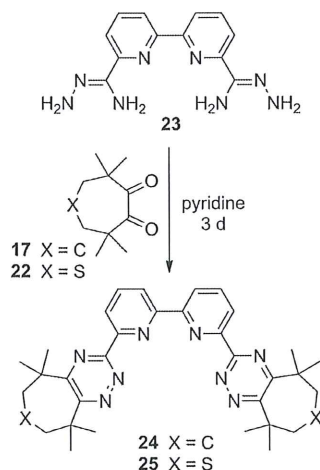


Scheme 3.



sodium in the presence of chlorotrimethylsilane afforded the enediolate bis-silyl ethers **16**<sup>[23]</sup> and **21**<sup>[23]</sup> respectively. These products were then oxidized to the corresponding  $\alpha$ -diketones **17** and **22** with bromine in  $\text{CCl}_4$ .

The condensation reaction of dicarbohydrazonamide **23** with **17** and **22** failed to generate the corresponding BTBP ligands **24** and **25** in a range of different solvents [tetrahydrofuran (THF), dioxane, EtOH, toluene, dibutyl ether, dimethyl sulfoxide (DMSO)] and starting materials were recovered in each case. Eventually, we found that the reactions proceeded in pyridine after heating to reflux for 3 d (Scheme 4). We attribute the reduced reactivity of **17** and **22** in these reactions to the differences in the  $\text{O}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$  dihedral angles between these diketones and the more reactive six-membered ring diketone **11**.<sup>[25b]</sup> Examination of the  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the crude products showed the expected resonances of the BTBPs in addition to at least one other product in each case, which could not be identified. Unfortunately, all attempts to purify crude **24** and **25** failed (recrystallization, chromatography, trituration) and, consequently, pure samples of these ligands could not be obtained for evaluation of their solvent extraction properties.



Scheme 4.

It is also known that the BTP and BTBP ligands extract a number of fission products such as Mo, Zr, Ni, Pd and Pb into the organic phase in addition to  $\text{Am}^{\text{III}}$  and  $\text{Cm}^{\text{III}}$ .<sup>[5g]</sup> The presence of these metals in sufficiently high concentrations can interfere with the extraction of  $\text{Am}^{\text{III}}$  by sequestering the extractant. We therefore synthesized a  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complex of **13** using a previously reported procedure<sup>[28]</sup> in order to characterize the type of species that could be involved in the extraction of  $\text{Pd}^{\text{II}}$ . The 1:1 and 1:2 complexes of related BTBPs with  $\text{Ni}^{\text{II}}$  have been reported previously.<sup>[29]</sup> The 1:1  $\text{Pd}^{\text{II}}$  complex of **13** was synthesized by treatment of **13** with  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  in MeOH at reflux followed by anion metathesis with saturated methanolic ammonium hexafluorophosphate. The  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic data for the complex were consistent with the formation of a single symmetrical species. However, attempts to obtain crystals suitable for X-ray diffraction were unsuccessful.

## NMR Spectroscopic Titrations with Lanthanide Salts

NMR spectroscopic titrations of ligands with metal salts are a useful tool to probe the binding properties of ligands in solution and determine the stoichiometries of their complexes.<sup>[30]</sup> The solution-phase speciation of **13** with some trivalent lanthanide nitrate salts was thus studied by  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic titrations in order to determine the stoichiometries of the complexes formed. The progressive addition of lanthanide nitrate salts (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) in aliquots of 0.1 equiv. to a solution of **13** in  $\text{CDCl}_3$  led to the gradual disappearance of the resonances from the free ligand and the appearance of resonances that correspond to the metal complexes. Integration of a given resonance for each species gives the relative amounts of the species present at different metal/ligand ratios. In the case of lanthanum, both 1:1 and 1:2 complexes were formed during the titration (see Supporting Information). The 1:1 species was the major species present at high metal/ligand ratios, whereas the 1:2 species dominated if the metal/ligand ratio was 0.7 or less. However, even after 1.3 equiv. of metal were added, some 1:2 complex still remained. In a previous study on BTP ligands, lanthanum complexes of 1:1, 1:2 and 1:3 stoichiometries were found to be in equilibrium.<sup>[10]</sup> The normalized species distribution curve for the titration of lanthanum with **13** is presented in Figure 2. An enlargement of the aromatic region of the stack plot is shown in the Supporting Information.

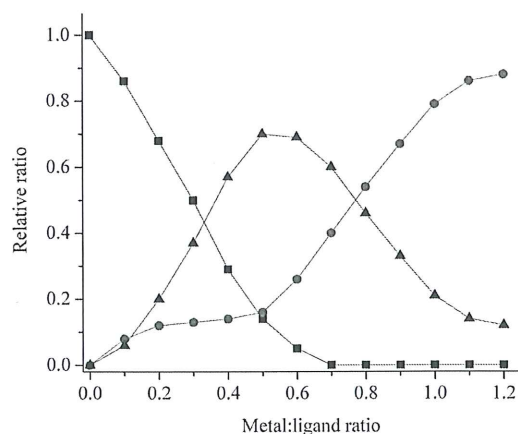


Figure 2.  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic titration of **13** with  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$  (■ free ligand, ● 1:1 complex, ▲ 1:2 complex).

In the titrations of **13** with europium and cerium nitrates, the progressive formation of only a single metal complex was observed. Coordination of **13** to the paramagnetic  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ion caused a pronounced upfield shift to ca. 6.2 ppm of one of the resonances for the aromatic protons. The disappearance of the free ligand resonances once 0.7 equiv. of europium or 0.8 equiv. of cerium were added suggests that a 1:2 complex was formed rather than a 1:1 complex. However, at a metal/ligand ratio of 0.5, the ratio of free ligand to metal complex was close to 1:1 (Supporting Information). Assuming the formation of 1:2 complexes, the observation of free ligand resonances after 0.5 equiv. of metal were

## FULL PAPER

F. W. Lewis, L. M. Harwood, et al.

added indicates that the complexation reaction does not reach completion and is effectively driven to completion by the further addition of lanthanide salt. A stack plot for the titration of **13** with  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  is shown in Figure 3.

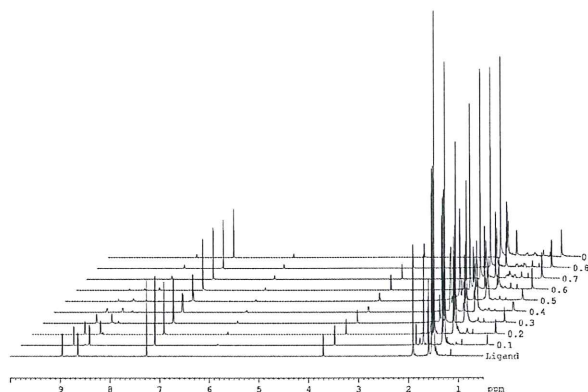


Figure 3. NMR spectroscopic stack plot of the titration of **13** with  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ . Bottom: spectrum of the free ligand. Each subsequent spectrum corresponds to the addition of 0.1 equiv. of  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ .

As was the case with lanthanum, both 1:1 and 1:2 species were observed in the titration of **13** with yttrium (Figure 4). However, in contrast to lanthanum, the 1:1 species is more prevalent even at low metal/ligand ratios. Whereas the 1:1 complex of **13** with lanthanum became the major solution species after the addition of 0.8 equiv. of metal salt, the 1:1 complex of **13** with yttrium was the major species present after only 0.4 equiv. of metal salt were added. The bis complex of **13** with yttrium was less able than that of lanthanum to dissociate and form 1:1 complexes towards the end of the titration, and the ratio of 1:1 and 1:2 complexes remained largely unaltered despite the further addition of metal salt. This may reflect the greater polarizing ability of the  $\text{Y}^{\text{III}}$  cation compared to  $\text{La}^{\text{III}}$ . The stoichiometries of the metal complexes formed at the end of the titrations of **13** with  $\text{La}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$  and  $\text{Ce}^{\text{III}}$  were verified by ESI-MS (Supporting Information). Mass peaks were observed for the 1:2 complexes  $[\text{M}(\text{13})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$  in each case.<sup>[31]</sup> The isotope dis-

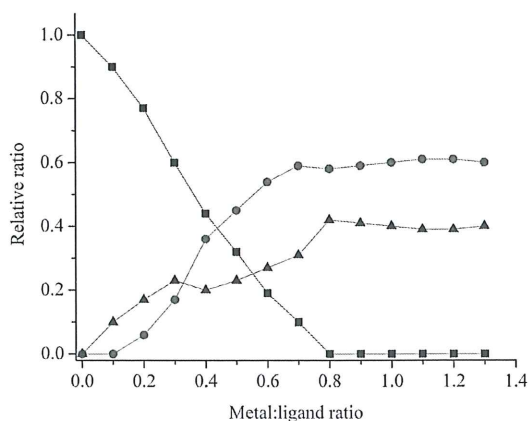


Figure 4.  $^1\text{H}$  NMR spectroscopic titration of **13** with  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  in  $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$  (■ free ligand, ● 1:1 complex, ▲ 1:2 complex).

tribution patterns of the mass peaks were in excellent agreement with those calculated. Despite repeated attempts, efforts to elucidate the crystal structures of the lanthanide complexes of **13** by X-ray crystallography were unsuccessful.

The data collected from the NMR spectroscopic titrations of **13** with lanthanide nitrate salts were used to develop a model for the complexation reactions from which the preliminary stability constants of the complexes were obtained (see Supporting Information for details).<sup>[32]</sup> The preliminary calculated equilibrium stability constants for the complexes formed between **13** and  $\text{La}^{\text{III}}$ ,  $\text{Y}^{\text{III}}$ ,  $\text{Eu}^{\text{III}}$  and  $\text{Ce}^{\text{III}}$  are presented in Table 1.

Table 1. Calculated stability constants of the 1:1 ( $K_1$ ) and 1:2 ( $K_2$ ) complexes of **13** with  $\text{Ln}^{\text{III}}$ .

$\text{Ln}^{\text{III}}$	$K_1$ [L/mol]	$K_2$ [L/mol]
Ce	n/a <sup>[a]</sup>	$1.44 \times 10^{16} \pm 2.08 \times 10^{15}$
Eu	n/a <sup>[a]</sup>	$1.42 \times 10^{16} \pm 1.52 \times 10^{15}$
Y	$6.12 \times 10^{13} \pm 2.26 \times 10^{13}$	$6.12 \times 10^{21} \pm 2.48 \times 10^{21}$
La	$6.12 \times 10^{13} \pm 2.32 \times 10^{13}$	$6.12 \times 10^{21} \pm 2.63 \times 10^{21}$

[a] 1:1 complex not observed.

## Solvent Extraction Properties

Ligands **12** and **13** were evaluated for their ability to extract and separate  $\text{Am}^{\text{III}}$  from  $\text{Eu}^{\text{III}}$  from aqueous nitric acid solutions into suitable organic diluents. The crude ligands **24** and **25** were not evaluated owing to the difficulties encountered in their purification. The approximate solubilities of **12** and **13** in these diluents were first determined and are shown in Table 2. Quite unexpectedly, both **12** and **13** showed slightly lower solubilities than **1** and **2** in both 1-octanol and cyclohexanone,<sup>[13]</sup> despite the presence of the additional alkyl groups. A higher solubility of the ligands was anticipated in these diluents. However, as shown by Ekberg et al., nonsymmetrical **2** possesses a far higher solubility than symmetrical **1** due to its higher entropy of dissolution.<sup>[13]</sup> In symmetrical **12** and **13**, this entropy effect will be lost and result in a lower solubility than **2**. It thus appears that alkyl substitution in a nonsymmetrical BTBP ligand such as **2** is the most promising method to increase its solubility. Both **12** and **13** were more soluble in cyclohexanone than 1-octanol, although paradoxically the solubility of **12** was slightly higher than that of **13** in both of these diluents. Neither ligand showed any appreciable solubility in dodecane. For comparison purposes, 5 mM solutions of each ligand in each of the diluents were used in the initial extraction experiments (a concentration of 4.8 mM was used for **13** in 1-octanol).

Table 2. Approximate solubilities [mM] of **12** and **13**.

Diluent	<b>12</b>	<b>13</b>
1-Octanol	6–8	4.8–10
Cyclohexanone	17–19	14–17
3-Methylcyclohexanone	6–8	n.d. <sup>[a]</sup>

[a] Not determined.

The distribution ratios for  $\text{Am}^{\text{III}}$  and  $\text{Eu}^{\text{III}}$  ( $D_{\text{Am}}$  and  $D_{\text{Eu}}$ ) and the separation factors for americium over euro-



246 pium ( $SF_{Am/Eu}$ ) for dimethyl-substituted **12** in 1-octanol as  
 a function of the nitric acid concentration of the aqueous  
 phase are shown in Figure 5. A reasonable selectivity was  
 observed for  $Am^{III}$  over  $Eu^{III}$ , particularly at higher acidities  
 ( $SF_{Am/Eu} = 26$  at 4 M  $HNO_3$ ). The  $D$  values for both  
 251  $Am^{III}$  and  $Eu^{III}$  increase with increasing nitric acid concen-  
 tration in the aqueous phase, in agreement with previous  
 studies on BTBP ligands. Similar results were observed for  
 the more lipophilic di-*tert*-butyl-substituted **13** in octanol  
 (Figure 6). A lower maximum separation factor was observed  
 256 in this case ( $SF_{Am/Eu} = 14.8$  at 4 M  $HNO_3$ ). For both  
 ligands the  $D$  values remained below 1, despite using a long  
 phase contact time of 6 h in each case. In contrast,  $D$  values  
 of up to 10 were observed for **1** in 1-octanol (10 mM) within  
 1 h of phase contact,<sup>[7]</sup> although a faster shaking device was  
 261 used in that case. As the extracted complexes formed by **12**  
 and **13** would be expected to be more lipophilic than those  
 formed by **1** or **2**, we wondered if the lower  $D$  values ob-  
 served might be due to slower extraction kinetics.

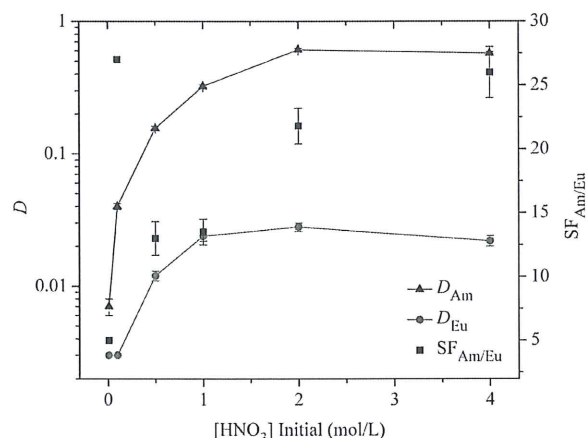


Figure 5. Extraction of  $Am^{III}$  and  $Eu^{III}$  as a function of  $[HNO_3]$   
 for **12** in 1-octanol (5 mM) at 25 °C, nonthermostatted ( $\Delta$   $D_{Am}$ ,  
 $\bullet$   $D_{Eu}$ ,  $\blacksquare$   $SF_{Am/Eu}$ , contact time: 6 h).

266 The extraction of  $Am^{III}$  and  $Eu^{III}$  from 4 M  $HNO_3$  by **12**  
 and **13** in 1-octanol as a function of time was subsequently  
 investigated and compared with the corresponding data for  
**1**. The dependence of the  $D$  value for  $Am^{III}$  on contact time  
 for 5 mM solutions of **1**, **12** and **13** in 1-octanol is shown in  
 Figure 7. Both **12** and **13** suffer from slower extraction kinet-  
 271 ics than **1**, and equilibrium was not reached even after  
 30 h of contact time. Distribution ratios for  $Am^{III}$  greater  
 than 1 were observed only after 30 h of contact for both  
 ligands, which confirms that slow extraction kinetics are re-  
 sponsible for the lower  $D$  values for **12** and **13** compared to  
 276 **1**. Alkyl substitution of **1** at the 4- and 4'-positions of the  
 pyridine rings thus has a deleterious effect on the rates of  
 metal-ion extraction.

281 The kinetics of  $Am^{III}$  and  $Eu^{III}$  extraction by BTBP li-  
 gands in 1-octanol can be improved by using a phase-trans-  
 fer agent such as 2-(hexyloxyethyl)-*N,N'*-dimethyl-*N,N'*-di-  
 octylmalonamide  $\blacksquare$  ( $\ll$ =Author: do you agree with the  
 change? Nomenclature was not in accord with the rules)

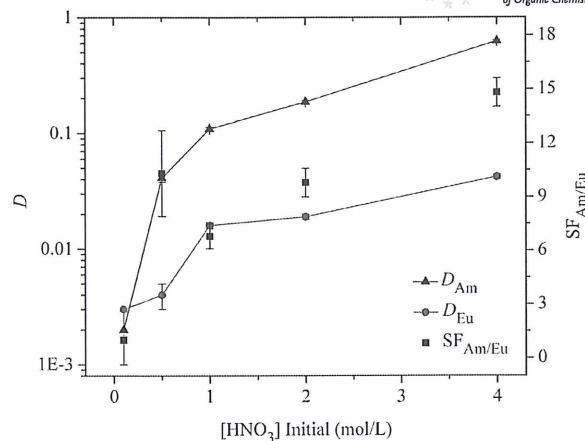


Figure 6. Extraction of  $Am^{III}$  and  $Eu^{III}$  as a function of  $[HNO_3]$   
 for BTBP **13** in 1-octanol (4.8 mM) at 25 °C, nonthermostatted  
 ( $\Delta$   $D_{Am}$ ,  $\bullet$   $D_{Eu}$ ,  $\blacksquare$   $SF_{Am/Eu}$ , contact time: 6 h).

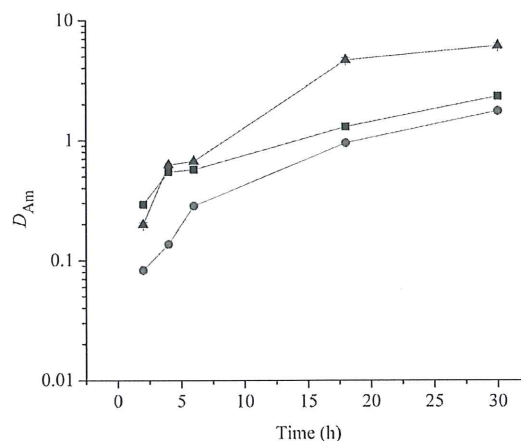


Figure 7. Extraction of  $Am^{III}$  from 4 M  $HNO_3$  as a function of  
 contact time for **12**, **13** and **1** in 1-octanol (5 mM for **12** and **1**,  
 4.8 mM for **13**) at 25 °C, nonthermostatted ( $\blacksquare$  =  $D_{Am}$  for **12**,  $\bullet$  =  
 $D_{Am}$  for **13**,  $\Delta$  =  $D_{Am}$  for **1**).

■■ (DMDOHEMA)<sup>[33]</sup> or *N,N,N',N'*-tetraoctyldiglycola-  
 mide (TODGA).<sup>[34]</sup> Using cyclohexanone as the diluent in-  
 stead of 1-octanol also increases the rates of extraction by  
 BTBP ligands.<sup>[35]</sup> Therefore, we studied the extraction of  
 286  $Am^{III}$  and  $Eu^{III}$  by **12** and **13** (5 mM solutions) as a function  
 of  $[HNO_3]$  using cyclohexanone as the diluent. The results  
 are presented in Figures 8 and 9 and show that the choice  
 of diluent strongly affects the extraction properties of the  
 291 ligands. For both ligands, there is a marked improvement  
 in both the extraction efficiency and  $Am/Eu$  selectivity in  
 cyclohexanone compared to 1-octanol. When  
 $[HNO_3] \geq 1$  M, the  $D$  value for  $Am^{III}$  exceeds 10 and  
 $SF_{Am/Eu}$  is close to or exceeds 100. Although it is known  
 296 that cyclohexanone participates to some extent in the non-  
 selective extraction of both metal ions, this effect is small  
 and usually negligible.<sup>[36]</sup> It is possible that a synergistic ef-  
 fect takes place in the extraction by **12** and **13** in cyclohexa-  
 none, which does not occur in 1-octanol. We briefly exam-  
 301

## FULL PAPER

F. W. Lewis, L. M. Harwood, et al.

ined the extraction properties of **12** in 3-methylcyclohexanone, a diluent we have investigated recently (see Supporting Information),<sup>[36]</sup> but a detrimental effect on both the extraction ability and the Am/Eu selectivity was observed in this diluent compared to cyclohexanone.

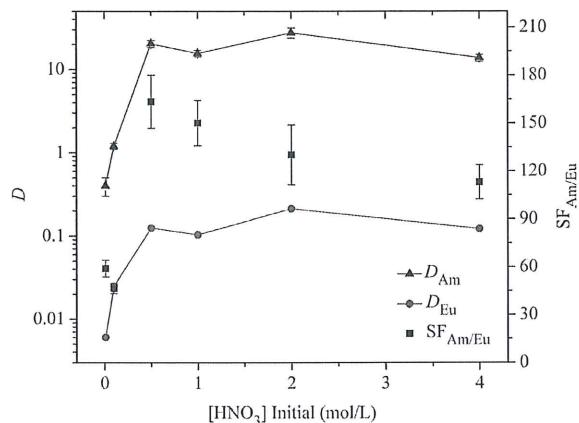


Figure 8. Extraction of Am<sup>III</sup> and Eu<sup>III</sup> as a function of [HNO<sub>3</sub>] for **12** in cyclohexanone (5 mM) at 25 °C, nonthermostatted (▲  $D_{Am}$ , ●  $D_{Eu}$ , ■  $SF_{Am/Eu}$ , contact time: 6 h).

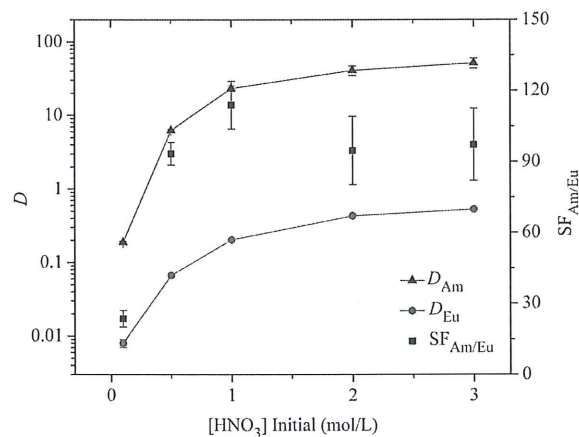


Figure 9. Extraction of Am<sup>III</sup> and Eu<sup>III</sup> as a function of [HNO<sub>3</sub>] for **13** in cyclohexanone (5 mM) at 25 °C, nonthermostatted (▲  $D_{Am}$ , ●  $D_{Eu}$ , ■  $SF_{Am/Eu}$ , contact time: 6 h).

The variation of  $D_{Am}$  with phase contact time for **12** and **13** in cyclohexanone is shown in Figure 10. As expected, the use of cyclohexanone as the diluent led to a considerable improvement in the kinetics of extraction compared to 1-octanol. Equilibrium was reached within 30 min for **12** and within 2 h for **13**. For **12**, these extraction kinetics are comparable to other BTBP ligands,<sup>[36]</sup> but for the more lipophilic **13**, the extraction kinetics are still significantly slower than those of other BTBP ligands in cyclohexanone.<sup>[35]</sup> The relationship between the  $D$  values for Am<sup>III</sup> in cyclohexanone and the ligand concentration was investigated to determine the metal/ligand stoichiometry of the extracted

complexes. A plot of  $\log(D_{Am})$  vs.  $\log[BTBP]$  gave a straight line with a slope of 1.79 (for **12**) and 2.01 (for **13**), which confirms that 1:2 complexes were formed by both ligands in agreement with previous studies of **1**.<sup>[7]</sup>

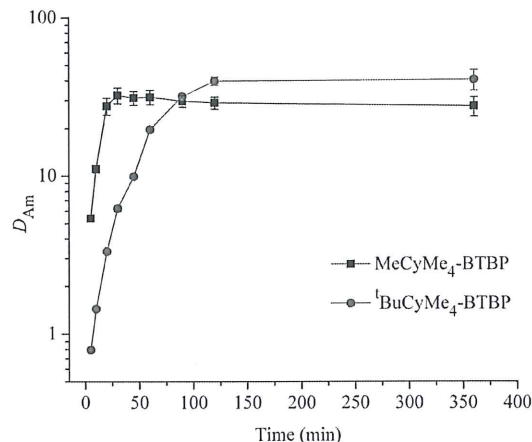


Figure 10. Extraction of Am<sup>III</sup> from 2 M HNO<sub>3</sub> as a function of contact time for **12** and **13** in cyclohexanone (5 mM) at 25 °C, nonthermostatted (■  $D_{Am}$  for **12**, ●  $D_{Am}$  for **13**).

It is known that the presence of benzylic hydrogen atoms in BTP and BTBP ligands leads to chemical attack at these positions by free-radical species formed during exposure of the organic and aqueous phases to radionuclides.<sup>[37]</sup> Further studies on **12** were discontinued and **13** was chosen for studies to improve the kinetics of extraction into 1-octanol, which is the preferred diluent for process implementation. The effect of the nitric acid concentration of the aqueous phase on the distribution ratios of Am<sup>III</sup> and Eu<sup>III</sup> and the extraction kinetics was studied to determine the optimum conditions for the extraction. The variation of the  $D$  values with contact time at three different concentrations of nitric acid (0.2, 1 and 3 M HNO<sub>3</sub>) show that the optimum extraction by **13** takes place from 3 M HNO<sub>3</sub> after 90 min of contact time (Supporting Information). In the extraction from 0.2 M HNO<sub>3</sub>, the  $D$  values for both metals remain below 0.1, which indicates that dilute nitric acid solutions would be suitable for the back-extraction of both metals from the loaded organic phase.

The influence of DMDOHEMA and TODGA on the extraction of Am<sup>III</sup> and Eu<sup>III</sup> by **13** from 3 M HNO<sub>3</sub> was investigated in order to improve the slow extraction kinetics of **13**. The extraction of Am<sup>III</sup> and Eu<sup>III</sup> as a function of contact time was studied at three different concentrations of DMDOHEMA (Figure 11). Progressively higher concentrations of DMDOHEMA led to the improved extraction of both metals, although equilibrium was not reached within 45 min of contact. The best results were observed in the presence of 0.25 M DMDOHEMA, which improved the kinetics of extraction such that a  $D_{Am}$  value of 3.6 was obtained after 45 min of contact (this compares to  $D_{Am} = 0.959$  after 45 min in the absence of DMDOHEMA). Similar results were observed in the presence of TODGA ( $D_{Am}$



356 = 3.63 after 45 min), although the extraction of  $\text{Eu}^{\text{III}}$  was significantly higher in this case and led to a reduction in the Am/Eu separation factor (Supporting Information).

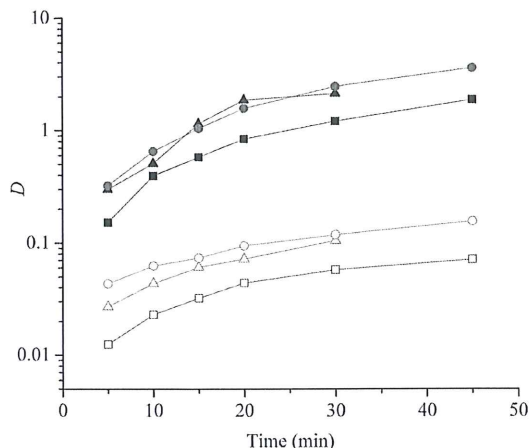


Figure 11. Extraction of  $\text{Am}^{\text{III}}$  and  $\text{Eu}^{\text{III}}$  from 3 M  $\text{HNO}_3$  into 1-octanol by **13** (5 mM) as a function of contact time at different concentrations of DMDOHEMA (full symbols:  $D_{\text{Am}}$ , empty symbols:  $D_{\text{Eu}}$ , ■  $D$  at 0.05 M DMDOHEMA, ▲  $D$  at 0.16 M DMDOHEMA, ●  $D$  at 0.25 M DMDOHEMA).

## Conclusions

361 We have reported the synthesis, lanthanide speciation and  $\text{Am}^{\text{III}}/\text{Eu}^{\text{III}}$  solvent extraction properties of BTBP ligands that bear additional alkyl groups in the 4- and 4'-positions of the pyridine rings of the parent ligand. A lower reactivity was observed in the condensation reactions of seven-membered ring  $\alpha$ -diketones with a dicarbohydrazonamide compared to those of a six-membered ring  $\alpha$ -diketone. Paradoxically, the presence of the additional alkyl groups does not increase the solubilities of the ligands and leads to extraction kinetics that are considerably slower than those found for unsubstituted BTBPs. However, the substituted BTBPs are highly efficient and selective in the extraction and separation of  $\text{Am}^{\text{III}}$  from  $\text{Eu}^{\text{III}}$  both in cyclohexanone and 1-octanol in the presence of a phase modifier. Thus alkyl substitution of BTBP ligands does not necessarily improve their solubilities, at least in the case of symmetrical BTBPs. NMR spectroscopic titrations and MS studies showed that the ligands formed both 1:1 and 1:2 complexes with  $\text{La}^{\text{III}}$  and  $\text{Y}^{\text{III}}$  but only 1:2 complexes with  $\text{Eu}^{\text{III}}$  and  $\text{Ce}^{\text{III}}$ . Preliminary stability constants of the  $\text{Ln}^{\text{III}}$  complexes were determined from NMR spectroscopic data. The challenge to increase the solubilities of the BTBP ligands without adversely affecting their extraction kinetics thus remains to be addressed.

## Experimental Section

386 **General Procedures:** Melting points were obtained with a Stuart SMP10 instrument. IR spectra were recorded as Nujol® mulls with a Perkin–Elmer RX1 FTIR instrument.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  NMR

spectra were recorded using either a Bruker AMX400 or an Avance XXX400 instrument. Chemical shifts are reported in parts per million downfield from tetramethylsilane. Coupling constants ( $J$ ) are quoted in Hertz. Assignments were verified with  $^1\text{H}$ – $^1\text{H}$  and  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  COSY experiments as appropriate. Multiplicities and peak assignments are abbreviated as follows: singlet (s), doublet (d), triplet (t), quartet (q), quintet (qu), multiplet (m), double doublet (dd), double triplet (dt), double quartet (dq), broad (br.), apparent (app.) and quaternary carbon (quat.). Mass spectra were obtained under electrospray conditions with a Thermo Scientific LTQ Orbitrap XL instrument. Elemental analyses were carried out by Medac Ltd., Chertsey Road, Chobham, Surrey, UK. Anhydrous diethyl ether was dried and distilled from sodium benzophenone ketyl prior to use. Diisopropylamine was dried and distilled from calcium hydride prior to use. Toluene was dried with calcium chloride prior to use. All organic reagents were obtained from either Acros or Aldrich, whereas inorganic reagents were obtained from either BDH or Aldrich and used as received. 3,3,6,6-Tetramethylcyclohexane-1,2-dione (**11**) was synthesized by a previously described procedure.<sup>[11,21]</sup>

**Synthesis of Bis-*N*-Oxides 5 and 6. General Procedure:** The 4,4'-disubstituted-2,2'-bipyridine **3** or **4** (9.00 g, 48.84 mmol for **3**, 33.53 mmol for **4**) was dissolved in acetic acid (50 mL) and hydrogen peroxide (27.66 mL for **3**, 19.00 mL for **4**, 30%, 5 equiv.) was added dropwise. The solution was stirred at 100 °C for 4 h. The solution was allowed to cool to room temperature, and hydrogen peroxide (27.66 mL for **3**, 19.00 mL for **4**, 30%, 5 equiv.) was added dropwise. The solution was stirred at 100 °C for 4 h. The solution was allowed to cool to room temperature and stirring was continued for a further 24 h. Solid sodium hydrogen carbonate was added until the solution became basic. The solution was extracted with chloroform (3 × 100 mL). The combined organic phases were dried with sodium sulfate and evaporated to afford **5** or **6**.

**4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine 1,1'-Dioxide (5):**<sup>[16,17]</sup> Yellow solid (7.89 g, 74%).  $^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  = 8.27 (d,  $J$  = 6.6 Hz, 2 H, 6-ArH and 6'-ArH), 7.51 (app. s, 2 H, 3-ArH and 3'-ArH), 7.17 (app. d,  $J$  = 6.6 Hz, 2 H, 5-ArH and 5'-ArH), 2.39 (s, 6 H, 4- $\text{CH}_3$  and 4'- $\text{CH}_3$ ) ppm. HRMS (CI): calcd. for  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> 217.0977; found 217.0965.

**4,4'-Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridine 1,1'-Dioxide (6):**<sup>[17,18]</sup> Yellow foamy solid (9.72 g, 96%).  $^1\text{H}$  NMR (400.1 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  = 8.25 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2 H, 6-ArH and 6'-ArH), 7.64 (d,  $J$  = 4.0 Hz, 2 H, 3-ArH and 3'-ArH), 7.33 (dd,  $J$  = 8.0 and 4.0 Hz, 2 H, 5-ArH and 5'-ArH), 1.35 (s, 18 H, 4- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$  and 4'- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ) ppm. HRMS (CI): calcd. for  $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_2\text{O}_2$  [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> 301.1916; found 301.1918.

**Synthesis of Dicarbonitriles 7 and 8. General Procedure:** Bis-*N*-oxide **5** or **6** (7.89 g, 36.52 mmol for **5**, 13.53 g, 45.10 mmol for **6**) was suspended in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (130 mL for **5**, 200 mL for **6**) and trimethylsilyl cyanide (15.99 mL, 127.84 mmol for **5**, 19.74 mL, 157.85 mmol for **6**, 3.5 equiv.) was added. Benzoyl chloride (14.84 mL, 127.84 mmol for **5**, 18.32 mL, 157.85 mmol for **6**, 3.5 equiv.) was slowly added over 15 min, and the solution was stirred at room temperature for 24 h and then heated under reflux for 2 d. The solution was allowed to cool to room temperature and  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) was added. The undissolved solid was collected by filtration and washed with solvents [MeOH (15 mL) and ether (15 mL) for **5**,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (20 mL) for **6**] and allowed to dry in air to afford **7** or **8** (0.49 g for **7**, 8.11 g for **8**). 10% Potassium carbonate solution (150 mL) was added to the filtrate and the phases were vigorously stirred for 15 min. The phases were separated and the aqueous phase was extracted with  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (25 mL). The combined organic phases were dried ( $\text{MgSO}_4$ ) and evaporated to yield a semi-



## FULL PAPER

F. W. Lewis, L. M. Harwood, et al.

solid which was triturated with MeOH (100 mL), filtered and washed with MeOH (100 mL) and ether (50 mL) to yield **7** or **8** (3.83 g for **7**, 1.97 g for **8**).

**4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarbonitrile (7):**<sup>[17,19]</sup> Off-white solid. Total yield: 4.32 g (50%). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  = 8.52 (app. q,  $J$  = 0.7 Hz, 2 H, 3-ArH and 3'-ArH), 7.58 (app. q,  $J$  = 0.7 Hz, 2 H, 5-ArH and 5'-ArH), 2.54 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub> and 4'-CH<sub>3</sub>) ppm. HRMS (CI): calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>N<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup> 235.0984; found 235.0979.

**4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarbonitrile (8):**<sup>[17]</sup> White solid. Total yield: 10.08 g (70%). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  = 8.68 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2 H, 3-ArH and 3'-ArH), 7.75 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2 H, 5-ArH and 5'-ArH), 1.42 (s, 18 H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. HRMS (CI): calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>4</sub> [M + H]<sup>+</sup> 319.1923; found 319.1926.

**Synthesis of Dicarbonylhydrazonamides **9** and **10**. General Procedure:** To a suspension of **7** or **8** (1.08 g, 4.61 mmol for **7**, 10.08 g, 31.69 mmol for **8**) in EtOH (80 mL for **7**, 300 mL for **8**) was added hydrazine hydrate (30 mL, 64% for **7**, 150 mL, 64% for **8**). The suspension was stirred at room temperature for 14 d. In the case of **8**, the suspension was stirred at 60–70 °C for an additional 2 d to give a clear solution. Water (400 mL for **7**, 3 L for **8**) was added, and the precipitated solid was collected by filtration, washed with water (150 mL for **7**, 400 mL for **8**) and allowed to dry in air overnight to afford **9** or **10**.

**4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarbonylhydrazonamide (9):** White solid (1.12 g, 81%); m.p. >300 °C (from H<sub>2</sub>O/EtOH). C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub> (298.16): calcd. C 56.36, H 6.08, N 37.54; found C 55.97, H 5.74, N 37.42. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  = 3439 (NH<sub>2</sub>), 3346 (NH<sub>2</sub>), 2917, 1626, 1591, 1454, 1374, 1231, 1160, 1026, 990, 869, 828, 779, 754 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 8.44 (app. q,  $J$  = 0.7 Hz, 2 H, 3-ArH and 3'-ArH), 7.79 (app. q,  $J$  = 0.7 Hz, 2 H, 5-ArH and 5'-ArH), 5.96 (br. s, 4 H, 2 × NH<sub>2</sub>), 5.48 (br. s, 4 H, 2 × NH<sub>2</sub>), 2.44 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub> and 4'-CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 153.1 (2 × quat.), 151.1 (2 × quat.), 147.7 (2 × quat.), 120.9 (C-3 and C-3'), 119.7 (C-5 and C-5'), 113.6 (2 × H<sub>2</sub>NC=NNH<sub>2</sub>), 20.8 (4-CH<sub>3</sub> and 4'-CH<sub>3</sub>) ppm. HRMS (CI): calcd. for C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N<sub>8</sub> [M + H]<sup>+</sup> 299.1727; found 299.1725.

**4,4'-Di-tert-butyl-2,2'-bipyridine-6,6'-dicarbonylhydrazonamide (10):** Light brown solid (9.63 g, 79%); m.p. >300 °C (from H<sub>2</sub>O/EtOH). C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub> (382.25): calcd. C 62.80, H 7.90, N 29.28; found C 62.46, H 7.51, N 28.83. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  = 3438 (NH<sub>2</sub>), 3325 (NH<sub>2</sub>), 2916, 1647, 1585, 1545, 1456, 1376, 1268, 1201, 1144, 1031, 994, 884, 725 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 8.45 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2 H, 3-ArH and 3'-ArH), 7.99 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2 H, 5-ArH and 5'-ArH), 5.88 (br. s, 4 H, 2 × NH<sub>2</sub>), 5.38 (br. s, 4 H, 2 × NH<sub>2</sub>), 1.37 (s, 18 H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 160.4 (2 × quat.), 153.6 (2 × quat.), 151.4 (2 × H<sub>2</sub>NC=NNH<sub>2</sub>), 143.4 (2 × quat.), 117.2 (C-3 and C-3'), 115.7 (C-5 and C-5'), 34.8 (4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 30.2 (4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. HRMS (CI): calcd. for C<sub>20</sub>H<sub>31</sub>N<sub>8</sub> [M + H]<sup>+</sup> 383.2666; found 383.2670.

**Synthesis of BTBP Ligands **12** and **13**. General Procedure:** Dicarbonylhydrazonamide **9** or **10** (0.50 g, 1.67 mmol for **9**, 2.00 g, 5.23 mmol for **10**) was suspended in dioxane (50 mL for **9**, 150 mL for **10**) and **11** (0.62 g, 3.69 mmol for **9**, 1.93 g, 11.51 mmol for **10**, 2.2 equiv.) was added. Triethylamine (5 mL for **9**, 15 mL for **10**) was added and the suspension was heated under reflux for 3 d. The suspension was allowed to cool to room temperature, and the insoluble solid was filtered and washed with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL). The filtrate was evaporated under reduced pressure to afford a yellow

solid, which was triturated with MeOH (50 mL). The insoluble solid was collected by filtration and washed with MeOH (80 mL) and diethyl ether (40 mL) to afford **12** or **13**.

**4,4'-Dimethyl-6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (12):** Yellow solid (0.46 g, 49%); m.p. 286 °C (from MeOH). C<sub>34</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub> (562.35): calcd. C 72.57, H 7.52, N 19.90; found C 72.14, H 7.80, N 19.65. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  = 2916, 1588, 1556, 1507, 1456, 1376, 1349, 1249, 1142, 1048, 1015, 929, 867, 832, 717, 682 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  = 8.78 (app. q,  $J$  = 0.7 Hz, 2 H, 3-ArH and 3'-ArH), 8.32 (app. q,  $J$  = 0.7 Hz, 2 H, 5-ArH and 5'-ArH), 2.58 (s, 6 H, 4-CH<sub>3</sub> and 4'-CH<sub>3</sub>), 1.89 (s, 8 H, 4 × CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  = 164.2 (2 × quat.), 162.9 (2 × quat.), 161.0 (2 × quat.), 156.0 (2 × quat.), 152.6 (2 × quat.), 149.1 (2 × quat.), 124.8 (C-5 and C-5'), 123.7 (C-3 and C-3'), 37.2 (2 × quat.), 36.4 (2 × quat.), 33.8 (2 × CH<sub>2</sub>), 33.3 (2 × CH<sub>2</sub>), 29.7 (4 × CH<sub>3</sub>), 29.2 (4 × CH<sub>3</sub>), 21.5 (4-CH<sub>3</sub> and 4'-CH<sub>3</sub>) ppm. HRMS (CI): calcd. for C<sub>34</sub>H<sub>43</sub>N<sub>8</sub> [M + H]<sup>+</sup> 563.3605; found 563.3606.

**4,4'-Di-tert-butyl-6,6'-bis(5,5,8,8-tetramethyl-5,6,7,8-tetrahydro-1,2,4-benzotriazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (13):** Yellow solid (0.71 g, 21%); m.p. >300 °C (from MeOH). C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub> (646.44): calcd. C 74.27, H 8.41, N 17.31; found C 73.92, H 8.43, N 17.01. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}_{\text{max}}$  = 2921, 1591, 1550, 1510, 1456, 1376, 1346, 1260, 1161, 1099, 1061, 894, 854, 720 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  = 8.96 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2 H, 3-ArH and 3'-ArH), 8.65 (d,  $J$  = 1.8 Hz, 2 H, 5-ArH and 5'-ArH), 1.91 (s, 8 H, 4 × CH<sub>3</sub>), 1.53 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>), 1.51 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>), 1.48 (s, 18 H, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  = 164.7 (2 × quat.), 162.7 (2 × quat.), 162.0 (2 × quat.), 161.6 (2 × quat.), 156.4 (2 × quat.), 152.6 (2 × quat.), 121.1 (C-5 and C-5'), 119.6 (C-3 and C-3'), 37.3 (2 × quat.), 36.4 (2 × quat.), 35.3 (4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.8 (2 × CH<sub>2</sub>), 33.3 (2 × CH<sub>2</sub>), 30.6 (4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.8 (4 × CH<sub>3</sub>), 29.1 (4 × CH<sub>3</sub>) ppm. HRMS (CI): calcd. for C<sub>40</sub>H<sub>55</sub>N<sub>8</sub> [M + H]<sup>+</sup> 647.4544; found 647.4529.

**Diethyl 2,2,6,6-Tetramethylheptanedioate (15):**<sup>[23b]</sup> Anhydrous diethyl ether (240 mL) was placed in an oven-dried 500 mL three-necked flask and sealed under an atmosphere of nitrogen. Diisopropylamine (34.6 mL, 246.87 mmol, 1.1 equiv.) was added by syringe and the solution was cooled to –20 °C. *n*-Butyllithium (89.7 mL, 2.5 M, 224.43 mmol, 1 equiv.) was added dropwise by syringe and the solution was stirred at –20 °C for 15 min. Ethyl isobutyrate **14** (30.0 mL, 26.07 g, 224.43 mmol) was added dropwise by syringe over 30 min, and the solution was warmed to room temperature and stirred for an additional 1 h. 1,3-Diiodopropane (12.88 mL, 112.21 mmol, 0.5 equiv.) was added dropwise over 15 min and the solution was heated under reflux for 24 h. The flask was allowed to cool to room temperature, the solution was quenched with saturated aqueous ammonium chloride solution (150 mL) and the phases were mixed and separated. The aqueous phase was extracted with diethyl ether (2 × 50 mL). The combined organic extracts were dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated under reduced pressure to afford a yellow liquid (42.95 g), which was purified by vacuum distillation using a Vigreux column to afford **15** as a colourless liquid (17.35 g, 56%). B.p. 86–92 °C at 0.1 Torr. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  = 4.10 (q,  $J$  = 7.8 Hz, 4 H, 2 × CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46–1.50 (m, 4 H, 3-CH<sub>2</sub> and 5-CH<sub>2</sub>), 1.23 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 6 H, 2 × CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.17 (s, 2 H, 4-CH<sub>2</sub>), 1.14 (s, 12 H, 2 × 2-CH<sub>3</sub> and 2 × 6-CH<sub>3</sub>) ppm.

**3,3'-Thiobis(2,2-dimethylpropanoic Acid) (19):**<sup>[26a,26b,27,38]</sup> Chloropivalic acid **18** (50.37 g, 368.79 mmol) was suspended in water



(45 mL) and solid sodium carbonate (19.54 g, 184.39 mmol, 0.5 equiv.) was added. A solution of sodium sulfide nonahydrate (44.28 g, 184.39 mmol, 0.5 equiv.) in water (35 mL) was added dropwise over 10 min. The solution was stirred at 45–50 °C for 24 h. The flask was cooled to room temperature, and 50% aqueous sulfuric acid (ca. 100 mL) was added in small aliquots with stirring. The precipitated solid was collected by filtration, washed with water (50 mL) and allowed to dry in air. The solid was dried at 70 °C for 2 d to afford **19** as a pale brown solid (28.90 g, 66%). <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, MeOD): δ = 2.82 (s, 4 H, 3-CH<sub>2</sub> and 3'-CH<sub>2</sub>), 1.24 (s, 12 H, 2 × 2-CH<sub>3</sub> and 2 × 2'-CH<sub>3</sub>) ppm.

**Diethyl 3,3'-Thiobis(2,2-dimethylpropanoate) (20):**<sup>[23b,26a,26b,27,38]</sup> Diacid **19** (34.62 g, 147.94 mmol) was dissolved in EtOH (150 mL) and benzene (100 mL) and concentrated sulfuric acid (5 mL) was added. The solution was heated under reflux for 24 h. The flask was allowed to cool to room temperature, and the solution was diluted with diethyl ether (100 mL). The solution was washed with water (2 × 75 mL) and dilute aqueous sodium hydrogen carbonate solution (2 × 50 mL), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated to yield a brown liquid (36.85 g), which was purified by vacuum distillation using a Vigreux column to afford **20** as a colourless liquid (32.33 g, 75%). B.p. 108–110 °C at 0.1 Torr. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ = 4.14 (q, *J* = 8.0 Hz, 4 H, 2 × CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.77 (s, 4 H, 3-CH<sub>2</sub> and 3'-CH<sub>2</sub>), 1.26 (t, *J* = 8.0 Hz, 6 H, 2 × CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.23 (s, 12 H, 2 × 2-CH<sub>3</sub> and 2 × 2'-CH<sub>3</sub>) ppm.

**Intramolecular Acyloin Reactions of Diesters 15 and 20. General Procedure:** Dry toluene (300 mL) was placed in an oven-dried flask and sealed under nitrogen. Freshly cut sodium (10.99 g, 478.12 mmol for **15**, 12.82 g, 557.41 mmol for **20**, 5 equiv.) was added, and the flask was heated under reflux until the sodium melted. Diester **15** or **20** (26.01 g, 95.62 mmol for **15**, 32.33 g, 111.48 mmol for **20**) was added followed by chlorotrimethylsilane (60.44 mL, 478.12 mmol for **15**, 70.47 mL, 557.41 mmol for **20**, 5 equiv.). The mixture was heated under reflux for 24 h. The mixture was allowed to cool to room temperature and filtered through a sintered disk under nitrogen using a wide Schlenk tube. The solid residue was washed with toluene (100 mL) and THF (50 mL), and the filtrate was evaporated under reduced pressure to afford a liquid, which was purified by vacuum distillation using a Vigreux column to afford **16** or **21**. The excess sodium was quenched under nitrogen by washing the solid residue with EtOH (150 mL).

**1,2-Bis(trimethylsilyloxy)-3,3,7,7-tetramethylcyclohept-1-ene (16):**<sup>[23]</sup> Colourless liquid (12.88 g, 41%). B.p. 72–80 °C at 0.1 Torr. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ = 1.41–1.48 (m, 6 H, 4-CH<sub>2</sub>, 5-CH<sub>2</sub> and 6-CH<sub>2</sub>), 0.92 (s, 12 H, 2 × 3-CH<sub>3</sub> and 2 × 7-CH<sub>3</sub>), 0.00 (s, 18 H, 2 × OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**4,5-Bis(trimethylsilyloxy)-3,3,6,6-tetramethyl-2,3,6,7-tetrahydrothiepine (21):**<sup>[23]</sup> Colourless liquid (22.12 g, 57%). B.p. 104–108 °C at 0.1 Torr. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ = 2.44 (br. s, 4 H, 2-CH<sub>2</sub> and 7-CH<sub>2</sub>), 1.07 (s, 12 H, 2 × 3-CH<sub>3</sub> and 2 × 6-CH<sub>3</sub>), 0.00 (s, 18 H, 2 × OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm.

**Synthesis of α-Diketones 17 and 22. General Procedure:**<sup>[39]</sup> The starting material **16** or **21** (12.88 g, 39.26 mmol for **16**, 22.12 g, 63.93 mmol for **21**) was dissolved in carbon tetrachloride (130 mL), and bromine (2.01 mL, 39.26 mmol for **16**, 3.27 mL, 63.93 mmol for **21**, 1 equiv.) was added dropwise over 15 min. The solution was stirred at room temperature for 30 min. The solution was washed with water (2 × 50 mL) and saturated aqueous sodium sulfite solution (50 mL), dried (MgSO<sub>4</sub>) and evaporated under reduced pressure to yield a liquid, which was purified by vacuum distillation using a Vigreux column to afford **17** or **22**.

**3,3,7,7-Tetramethylcycloheptane-1,2-dione (17):**<sup>[23–25]</sup> Pale brown liquid (5.34 g, 74%). B.p. 158–160 °C at 10–20 Torr. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ = 1.71–1.77 (m, 2 H, 5-CH<sub>2</sub>), 1.64–1.68 (m, 4 H, 4-CH<sub>2</sub> and 6-CH<sub>2</sub>), 1.15 (s, 12 H, 2 × 3-CH<sub>3</sub> and 2 × 7-CH<sub>3</sub>) ppm.

**3,3,6,6-Tetramethylthiepane-4,5-dione (22):**<sup>[23,24,26]</sup> Yellow liquid (12.06 g, 94%). B.p. 82–84 °C at 0.1 Torr. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ = 2.59 (s, 4 H, 2-CH<sub>2</sub> and 7-CH<sub>2</sub>), 1.27 (s, 12 H, 2 × 3-CH<sub>3</sub> and 2 × 6-CH<sub>3</sub>) ppm.

**Synthesis of Crude BTBP Ligands 24 and 25. General Procedure:** Dicarbohydrazonamide **23** (0.10 g, 0.37 mmol) was suspended in pyridine (20 mL) and **17** or **22** (0.15 g for **17**, 0.16 g for **22**, 0.81 mmol, 2.2 equiv.) was added. The suspension was heated under reflux for 3 d. The suspension was allowed to cool to room temperature, and the insoluble solid was collected by filtration and washed with pyridine (10 mL). The filtrate was evaporated under reduced pressure to afford crude **24** or **25** as a yellow semisolid. Attempted purification by trituration with MeOH and ether, recrystallization from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexane or chromatography on silica (2.5% MeOH in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) was unsuccessful and pure samples of **24** and **25** could not be obtained.

**6,6'-Bis(5,5,9,9-tetramethyl-6,7,8,9-tetrahydro-5H-cyclohepta[e]-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (24):** <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ = 8.96 (dd, *J* = 7.8 and 0.9 Hz, 2 H, 3-ArH and 3'-ArH), 8.56 (dd, *J* = 7.8 and 0.9 Hz, 2 H, 5-ArH and 5'-ArH), 8.05 (t, *J* = 7.8 Hz, 2 H, 4-ArH and 4'-ArH), 1.97–2.02 (m, 4 H, 2 × 7-CH<sub>2</sub>), 1.86–1.91 (m, 8 H, 2 × 6-CH<sub>2</sub> and 2 × 8-CH<sub>2</sub>), 1.56 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>), 1.52 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>) ppm.

**6,6'-Bis(5,5,9,9-tetramethyl-5,6,8,9-tetrahydrothiepine[4,5-e]-1,2,4-triazin-3-yl)-2,2'-bipyridine (25):** <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ = 8.95 (dd, 2 H, *J* = 7.8 and 0.8 Hz, 3-ArH and 3'-ArH), 8.56 (dd, 2 H, *J* = 7.8 and 0.8 Hz, 5-ArH and 5'-ArH), 8.08 (t, 2 H, *J* = 7.8 Hz, 4-ArH and 4'-ArH), 2.90 (s, 4 H, 2 × 6-CH<sub>2</sub>), 2.89 (s, 4 H, 2 × 8-CH<sub>2</sub>), 1.67 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>) ppm.

**Synthesis of a Pd<sup>II</sup> Complex of 13:** Ligand **13** (0.10 g, 0.154 mmol) was dissolved in MeOH (20 mL) and Pd(OAc)<sub>2</sub> (0.034 g, 0.154 mmol, 1 equiv.) was added. The solution was heated under reflux for 3 h. The solution was allowed to cool to room temperature, and a saturated solution of ammonium hexafluorophosphate in MeOH (10 mL) was added. The solution was evaporated, the solid was triturated with water (50 mL), filtered, washed with water (50 mL) and allowed to dry in air to afford the complex as a brown solid (0.13 g, 81%); m.p. 261–262 °C (dec.). C<sub>40</sub>H<sub>54</sub>F<sub>12</sub>N<sub>8</sub>P<sub>2</sub>Pd (1042.27): calcd. C 46.05, H 5.22, N 10.74, F 21.85, Pd 10.20; found C 45.78, H 4.83, N 10.44, F 21.67, Pd 10.28. IR (Nujol):  $\tilde{\nu}_{\max}$  = 2967, 2873, 1611, 1538, 1475, 1459, 1376, 1366, 1264, 1242, 1153, 1118, 1092, 1048, 1025, 935, 896, 835, 827, 627, 556 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR (400.1 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone): δ = 8.99 (app. s, 2 H, 3-CH and 3'-CH), 8.70 (app. s, 2 H, 5-CH and 5'-CH), 2.04 (s, 8 H, 4 × CH<sub>2</sub>), 1.61 (s, 12 H, 4 × CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 30 H, 4 × CH<sub>3</sub>, 4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) ppm. <sup>13</sup>C NMR (100.6 MHz, [D<sub>6</sub>]acetone): δ = 173.4 (2 × quat.), 172.7 (2 × quat.), 167.5 (2 × quat.), 167.0 (2 × quat.), 158.0 (2 × quat.), 152.6 (2 × quat.), 126.8 (3-CH and 3'-CH), 125.2 (5-CH and 5'-CH), 39.6 (2 × quat.), 38.4 (2 × quat.), 38.2 (4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 33.3 (2 × CH<sub>2</sub>), 33.0 (2 × CH<sub>2</sub>), 30.3 (4-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and 4'-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 29.7 (4 × CH<sub>3</sub>), 29.2 (4 × CH<sub>3</sub>) ppm.

**Solvent Extraction Experiments:** The aqueous solutions were prepared by spiking nitric acid solutions (0.01–4 mol dm<sup>-3</sup>) with stock solutions of <sup>241</sup>Am and <sup>152</sup>Eu tracers in nitric acid. The stock solution of <sup>241</sup>Am in 0.5 M HNO<sub>3</sub> was prepared by dissolving americ-



## FULL PAPER

F. W. Lewis, L. M. Harwood, et al.

ium oxide in 5 M HNO<sub>3</sub> and subsequent dilution with water. The stock solution of <sup>152</sup>Eu was prepared by appropriate dilution of a commercial preparation (REu-2, supplied by Polatom, Poland). Solutions of **12** and **13** (0.0048–0.005 mol dm<sup>-3</sup>) were prepared by dissolving in the appropriate diluent with or without an additional phase modifier. Prior to labelling, the aqueous phases were pre-equilibrated with the neat diluents by shaking them for 4 h at 400 min<sup>-1</sup> and volume ratio of 4:1. The organic phases were pre-equilibrated with the respective nonlabelled aqueous phases by shaking them for 4 h at 400 min<sup>-1</sup> and volume ratio of 1:1. In each case, 1.2 mL of labelled aqueous phase was prepared from which 200 µL standards were taken (to allow for mass balance calculations) prior to contacting the aqueous phases with the organic phases. Each organic phase (1 mL) was shaken separately with each of the aqueous phases for 6 h at ambient temperature (ca. 25 °C, nonthermostatted) with a GFL 3005 Orbital Shaker (250 min<sup>-1</sup>). After phase separation by centrifugation, two parallel 200 µL aliquots of each phase were withdrawn for analysis. The same procedure was used to investigate the kinetics of <sup>241</sup>Am extraction. Activity measurements of <sup>241</sup>Am and <sup>152</sup>Eu were performed with a γ-ray spectrometer EG&G Ortec (USA) with a PGT (USA) HPGe detector. The γ-lines at 59.5 and 121.8 keV were examined for <sup>241</sup>Am and <sup>152</sup>Eu, respectively. The errors given in the figures are 1σ and are based on counting statistics only. The approximate solubilities of **12** and **13** were determined by stepwise dissolution of a known mass of the ligand in the appropriate solvent. The solvent was then added incrementally in 200 µL aliquots followed by ultrasound after each addition until a clear solution was obtained. The resulting solutions were used in the solvent extraction tests.

**NMR Spectroscopic Titrations and Stability Constant Determination:** Stock solutions (0.01 M) of **13** and La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O and Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O (Aldrich) were prepared in deuterated solvent (CDCl<sub>3</sub> for **13**, CD<sub>3</sub>CN for the metal salts). For solubility reasons, CDCl<sub>3</sub> was used to dissolve **13** rather than CD<sub>3</sub>CN. A 0.5 mL aliquot of the ligand solution was placed in an NMR tube and the <sup>1</sup>H NMR spectrum was recorded. The appropriate lanthanide salt solution was added to the NMR tube in 50 µL aliquots (i.e. 0.1 equiv. each time) using a calibrated Eppendorf 100 µL micropipette, the NMR tube was inverted several times to ensure full mixing and the <sup>1</sup>H NMR spectrum was recorded after each successive addition until the resonances of the free ligand had completely disappeared and/or until no further spectral changes were observed. Homogeneous solutions were obtained after each addition. The relative ratios of the different species present were calculated from the relative integrals of a suitable one-proton resonance of **13**. These values were normalized such that, for a given one-proton resonance, the total integration for all species present equals one. The species distribution at different metal/ligand ratios was calculated from these normalized relative ratios. The model used for the description of a given complexation reaction consists of two balanced equations (one for **13** and the other for the metal) and equations for two or three equilibrium constants (stability constants). The Newton–Raphson<sup>[40]</sup> multidimensional nonlinear regression procedure was used to solve this set of equations to determine the values of the stability constants. In the course of regression, the experimentally determined data were fitted (compared) with the calculated data and, lastly, the so called goodness-of-fit was evaluated by the χ<sup>2</sup>-test. The value of χ<sup>2</sup> was used for calculating the WSOS/DF criterion (weighted sum of squares, i.e. squares of deviations of the experimental values from the calculated values, divided by degrees of freedom).<sup>[41]</sup> A value of WSOS/DF ≤ 20 indicates a good agreement between the experimental and calculated data. The code used for the calculation,

PMeBTBP1.fm (Code Package STAMB-2011), was constructed using the software product FAMULUS.<sup>[42]</sup> See Supporting Information for further details.

**Supporting Information** (see footnote on the first page of this article): NMR stack plots, ESI-MS peaks and species distribution graphs for lanthanide complexes of **13**. Details of stability constant determination. Tables and graphs of solvent extraction data.

## Acknowledgments

We thank the Nuclear Fission Safety Program of the European Union for support under the ACSEPT (FP7-CP-2007-211 267) contract. Additional support was provided by the Czech Ministry of Education, Youth and Sports grant MSM 6840770020. Use of the Chemical Analysis Facility at the University of Reading is gratefully acknowledged.

- [1] a) J. N. Mathur, M. S. Murali, K. L. Nash, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2001**, *19*, 357–390; b) C. Madic, M. J. Hudson, J.-O. Liljenzin, J.-P. Glatz, R. Nannicini, A. Facchini, Z. Kolarik, R. Odoj, *Prog. Nucl. Energy* **2002**, *40*, 523–526; c) M. J. Hudson, *Czech. J. Phys.* **2003**, *53*, A305–A311; d) C. Madic, B. Boullis, P. Baron, F. Testard, M. J. Hudson, J.-O. Liljenzin, B. Christiansen, M. Ferrando, A. Facchini, A. Geist, G. Modolo, A. G. Espartero, J. De Mendoza, *J. Alloys Compd.* **2007**, *444–445*, 23–27.
- [2] J. Magill, V. Berthou, D. Haas, J. Galy, R. Schenkel, H.-W. Wiese, G. Heusener, J. Tommasi, G. Youinou, *Nucl. Energy* **2003**, *42*, 263–277.
- [3] M. Salvatores, G. Palmiotti, *Prog. Part. Nucl. Phys.* **2011**, *66*, 144–166.
- [4] a) H. H. Dam, D. N. Reinhoudt, W. Verboom, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 367–377; b) C. Ekberg, A. Fermvik, T. Retegan, G. Skarnemark, M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, S. Englund, M. Nilsson, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 225–233; c) Z. Kolarik, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 4208–4252; d) B. J. Mincher, G. Modolo, S. P. Mezyk, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2010**, *28*, 415–436; e) F. W. Lewis, M. J. Hudson, L. M. Harwood, *Synlett* **2011**, 2609–2632.
- [5] See for example: a) M. G. B. Drew, D. Guillauneux, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 462–466; b) C. Boucher, M. G. B. Drew, P. Giddings, L. M. Harwood, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 596–599; c) S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 7031–7041; d) S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2215–2226; e) S. Colette, B. Amekraz, C. Madic, L. Berthon, G. Cote, C. Moulin, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 6745–6751; f) M. A. Denecke, A. Rossberg, P. J. Panak, M. Weigl, B. Schimmelpfennig, A. Geist, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8418–8425; g) M. G. B. Drew, M. R. St. J. Foreman, A. Geist, M. J. Hudson, F. Marken, V. Norman, M. Weigl, *Polyhedron* **2006**, *25*, 888–900; h) N. L. Banik, B. Schimmelpfennig, C. M. Marquardt, B. Brendebach, A. Geist, M. A. Denecke, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5117–5122.
- [6] See for example: a) M. G. B. Drew, M. R. S. J. Foreman, C. Hill, M. J. Hudson, C. Madic, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, *8*, 239–241; b) J.-C. Berthet, P. Thuéry, J.-P. Dognon, D. Guillauneux, M. Ephritikhine, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 6850–6862; c) J.-C. Berthet, P. Thuéry, M. R. S. Foreman, M. Ephritikhine, *Radiochim. Acta* **2008**, *96*, 189–197; d) J.-C. Berthet, G. Sifredi, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2009**, 3478–3494; e) S. Trumm, G. Lieser, M. R. S. J. Foreman, P. J. Panak, A. Geist, T. Fanghänel, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 923–929; f) V. Hubscher-Bruder, J. Haddaoui, S. Bouhroum, F. Arnaud-Neu, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 1363–1371; g) J.-C. Berthet, J. Maynadie, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 6801–6807.



- [7] A. Geist, C. Hill, G. Modolo, M. R. St. J. Foreman, M. Weigl, K. Gompper, M. J. Hudson, C. Madic, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 463–483.
- 826 [8] M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, C. Hill, C. Madic, *Dalton Trans.* **2006**, 1645–1653.
- [9] D. Magnusson, B. Christiansen, M. R. S. Foreman, A. Geist, J.-P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 97–106.
- 831 [10] M. J. Hudson, C. E. Boucher, D. Braekers, J. F. Desreux, M. G. B. Drew, M. R. St. J. Foreman, L. M. Harwood, C. Hill, C. Madic, F. Marken, T. G. A. Youngs, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 1171–1183.
- 836 [11] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, J. F. Desreux, G. Vidick, N. Bouslimani, G. Modolo, A. Wilden, M. Sypula, T.-H. Vu, J.-P. Simonin, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 13093–13102.
- [12] A. Fermvik, C. Ekberg, S. Englund, M. R. S. J. Foreman, G. Modolo, T. Retegan, G. Skarnemark, *Radiochim. Acta* **2009**, *97*, 319–324.
- 841 [13] C. Ekberg, E. Aneheim, A. Fermvik, M. Foreman, E. Löfström-Engdahl, T. Retegan, I. Spendlikova, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 5133–5137.
- 846 [14] S. Trumm, A. Geist, P. J. Panak, T. Fanghänel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 213–229.
- [15] a) C. Musikas, W. Schultz, J.-O. Liljenzin, in: *Solvent Extraction Principles and Practice*, 2nd ed (Eds.: J. Rydberg, M. Cox, C. Musikas, G. Choppin), Marcel Dekker Inc., New York, **2004**, pp. 507–557; b) K. L. Nash, C. Madic, J. Mathur, J. Lacquement, in: *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed. (Eds.: L. R. Morss, N. M. Edelstein, J. Fuger, J. J. Katz), Springer, Dordrecht, **2006**, pp. 2622–2798.
- 851 [16] a) H. Kanno, J. Yamamoto, S. Murahashi, S. Utsuno, J. Fujita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1991**, *64*, 2936–2941; b) C. P. Horwitz, Q. Zuo, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1607–1613; c) H. Kanno, K. Iijima, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1997**, *53*, 498–499; d) R. S. Ward, D. Branciard, R. A. Dignan, M. C. Pritchard, *Heterocycles* **2002**, *56*, 157–170.
- 856 [17] P. N. W. Baxter, J. A. Connor, W. B. Schweizer, J. D. Wallis, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 3015–3019.
- 861 [18] a) H. E. Katz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2086–2091; b) P. Ferreira, W.-M. Xue, E. Bencze, E. Herdtweck, F. E. Kühn, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5834–5841.
- 866 [19] J. Stanek, G. Caravatti, H. G. Capraro, J. Frei, EP495749 A1 (1992).
- [20] a) P. Jones, G. B. Villeneuve, C. Fei, J. DeMarte, A. J. Haggarty, K. T. Nwe, D. A. Martin, A.-M. Lebus, J. M. Finkelstein, B. J. Gour-Salin, T. H. Chan, B. R. Leyland Jones, *J. Med. Chem.* **1998**, *41*, 3062–3077; b) K. Kikuchi, S. Hibi, H. Yoshimura, N. Tokuhara, K. Tai, T. Hida, T. Yamauchi, M. Nagai, *J. Med. Chem.* **2000**, *43*, 409–419.
- 871 [21] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, WO2011077081, **2011**.
- 876 [22] a) G. R. Pabst, J. Sauer, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 6687–6690; b) G. R. Pabst, O. C. Pfüller, J. Sauer, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5047–5066; c) G. R. Pabst, J. Sauer, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 5067–5088.
- 881 [23] a) J. Strating, S. Reiffers, H. Wynberg, *Synthesis* **1971**, 209–211; b) R. Isaksson, T. Liljefors, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 1351–1356.
- [24] J. Kooi, H. Wynberg, R. M. Kellogg, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2135–2140.
- 886 [25] a) P. Y. Johnson, J. Zitsman, C. E. Hatch, *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 4087–4089; b) E. L. Clennan, D. R. Speth, P. D. Bartlett, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1246–1250.
- [26] a) H. Wynberg, A. De Groot, *Chem. Commun. (London)* **1965**, 171–171; b) A. De Groot, H. Wynberg, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 3954–3958; c) R. F. Evans, K. N. Mewett, *Aust. J. Chem.* **1972**, *25*, 2671–2685.
- [27] J. L. Greene Jr, H. J. Hagemeyer Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3016–3018.
- 891 [28] F. W. Lewis, L. M. Harwood, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, G. Modolo, M. Sypula, J. F. Desreux, N. Bouslimani, G. Vidick, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5172–5182.
- [29] C. Ekberg, I. Dubois, A. Fermvik, T. Retegan, G. Skarnemark, M. G. B. Drew, M. R. S. Foreman, M. J. Hudson, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 603–617.
- 896 [30] For some recent examples with lanthanide salts, see: a) L. N. Puntus, A.-S. Chauvin, S. Varbanov, J.-C. G. Bunzli, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2315–2326; b) G. Pompidor, A. D'Aleo, J. Vicat, L. Toupet, N. Giraud, R. Kahn, O. Maury, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3436; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3388–3391; c) P. M. Marcos, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, R. J. Bernardino, P. J. Cragg, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 496–503; d) B. El Aroussi, N. Dupont, G. Bernardinelli, J. Hamacek, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 606–615; e) P. M. Marcos, J. R. Ascenso, M. A. P. Segurado, P. J. Cragg, S. Michel, V. Hubscher-Bruder, F. Arnaud-Neu, *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 93–101.
- 901 [31] For a similar study on BTBP ligands, see: T. Retegan, L. Berthon, C. Ekberg, A. Fermvik, G. Skarnemark, N. Zorz, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 663–682.
- 906 [32] For a review on stability constant determination by NMR spectroscopy and other means, see: P. Thordarson, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1305–1323.
- [33] D. Serrano-Purroy, P. Baron, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel, J.-P. Glatz, *Radiochim. Acta* **2005**, *93*, 351–355.
- 911 [34] a) G. Modolo, H. Asp, C. Schreinemachers, H. Vijgen, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 703–721; b) D. Magnusson, B. Christiansen, J.-P. Glatz, R. Malmbeck, G. Modolo, D. Serrano-Purroy, C. Sorel, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2009**, *27*, 26–35.
- 916 [35] a) M. Nilsson, S. Andersson, F. Drouet, C. Ekberg, M. Foreman, M. Hudson, J.-O. Liljenzin, D. Magnusson, G. Skarnemark, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 299–318; b) M. Nilsson, C. Ekberg, M. Foreman, M. Hudson, J.-O. Liljenzin, G. Modolo, G. Skarnemark, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2006**, *24*, 823–843; c) T. Retegan, C. Ekberg, I. Dubois, A. Fermvik, G. Skarnemark, T. Johnsson Wass, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2007**, *25*, 417–431.
- 921 [36] L. M. Harwood, F. W. Lewis, M. J. Hudson, J. John, P. Distler, *Solvent Extr. Ion Exch.* **2011**, *29*, 551–576.
- [37] See for example: a) C. Hill, D. Guillauneux, L. Berthon, C. Madic, *J. Nucl. Sci. Technol. (Supp. 3)* **2002**, 309–312; b) A. Fermvik, L. Berthon, C. Ekberg, S. Englund, T. Retegan, N. Zorz, *Dalton Trans.* **2009**, 6421–6430.
- 926 [38] a) N. Feeder, M. J. Ginnelly, R. V. H. Jones, S. O'Sullivan, S. Warren, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 9095–9098; b) N. Feeder, M. J. Ginnelly, R. V. H. Jones, S. O'Sullivan, S. Warren, P. Wyatt, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 3479–3483.
- 931 [39] Although we have used CCl<sub>4</sub> in this procedure, we have shown during the synthesis of **11** that CCl<sub>4</sub> can be replaced with CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> in these reactions; see ref.<sup>[11,21]</sup>
- [40] K. Ebert, H. Ederer, *Computeranwendungen in der Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, **1985**.
- 936 [41] A. L. Herbelin, J. C. Westall, *FITEQL – A Computer Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data*, version 3.2., report 94-01, Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, Oregon, USA, **1996**.
- 941 [42] L. Dvořák, M. Ledvinka, M. Sobotka, *FAMULUS 3.1*, Computer Equipment, Prague, **1991**.
- 946 [43] L. Dvořák, M. Ledvinka, M. Sobotka, *FAMULUS 3.1*, Computer Equipment, Prague, **1991**.
- 951 [44] L. Dvořák, M. Ledvinka, M. Sobotka, *FAMULUS 3.1*, Computer Equipment, Prague, **1991**.

Received: October 29, 2011



Ana Núñez, Hitos Galán, and Amparo G. Espartero

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Spain

Aritz Durana and Javier de Mendoza

Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Spain

Rosa Sedano

SIDI Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Spain

## Radiolytic stability of TODGA—characterisation and quantification of degradation compounds

---

### ABSTRACT

Solvents used for the partitioning of minor actinides (Am, Np, Cm, Cf) by hydrometallurgical processes will be in contact with highly radioactive aqueous solutions containing high nitric acid concentrations. Hence, solvents must be stable against hydrolysis and radiolysis, since it is well known that its radiolytic and hydrolytic degradation leads to undesirable effects, such as a decrease in selectivity, third phase formation, poor phase separation, etc. The radiolytic stability of the well-known TODGA extractant was studied in this paper against gamma irradiation. TODGA samples were irradiated by external  $^{60}\text{Co}$  sources under different experimental conditions. After qualitative analysis, the identified degradation products were synthesised to verify the assigned chemical structures, to test their Am(III) and Eu(III) extraction properties, and to quantify them in the different degraded TODGA samples. HPLC-MS methods have been used to identify and quantify the degradation products formed during the irradiation process.

## INTRODUCTION

Current nuclear reactors consume less than 1% of the initial uranium, which is a low efficiency. In order to get a long-term sustainability with nuclear energy from fission, new technological solutions improving up to 100 times the use of this natural resource are being developed. The new technology is based on the combination of fast neutron systems with multi-recycling of the fuel in advanced fuel cycles.

The advanced fuel cycles are being designed to improve the three pillars of sustainability for nuclear energy: resource optimisation, waste minimization and improved economical competitiveness. The new reactor concepts under development will be able to re-use most of the uranium, plutonium, and the minor actinides (Am, Np, Cm) and to get them it is necessary to develop suitable partitioning processes [1, 2].

In the framework of the ACSEPT Project, there are some extraction processes under development [3-5] based on TODGA [6] solvents. For process development it is necessary to demonstrate the stability of the solvent, since its radiolytic and hydrolytic degradation leads to undesirable effects such as a decrease in selectivity, poorer phase separation, third phase formation, etc. as well as it minimizes the regeneration of the used solvent and increases the volume of secondary waste generated and process cost.

Some papers on TODGA radiolytic stability [7-9] describe its main degradation products, but information about its degradation in the different diluents considered for an industrial process is missing. This paper describes a complete characterisation of TODGA degraded solvents, irradiated by external <sup>60</sup>Co sources under different experimental conditions. After qualitative analysis the identified degradation products were synthesised to verify the assigned chemical structures, to test their Am(III) and Eu(III) extraction properties, and to quantify them in the different degraded TODGA samples. HPLC-MS methods have been used to identify and quantify the degradation products formed during the irradiation process.

## EXPERIMENTAL

### Chemicals, solutions and isotopes

*N,N,N',N'*-Tetraoctyl diglycolamide (TODGA) was synthesised at ICIQ laboratory in multi-gram scale, modifying an existing literature procedure under air and without drying solvent and glassware [10, 11]. All degradation products were synthesised at UAM or ICIQ laboratory [12]. All reagents were used from commercially available sources without further purification.

The diluents were TPH (hydrogenated tetrapropene), used in AREVA's reprocessing plants, and octanol. Organic solutions were prepared by dissolving weighed quantities of extractant in TPH modified with octanol. Nitric acid solutions were prepared by diluting

concentrated nitric acid (65%) with ultrapure water (18 MΩ/cm). The radiotracers <sup>241</sup>Am and <sup>152</sup>Eu were supplied by Isotope Products Laboratories, California (USA).

## Stability study

### *Sample preparation*

Three different types of samples were prepared: 1/ samples to be irradiated without any diluent (raw) were conditioned in glass vials with Teflon screw caps; 2/ samples to be irradiated using dry diluents were prepared dissolving TODGA in the corresponding dry diluent (100% TPH, (95:5)% TPH/octanol or (50:50)% TPH/octanol) up to 0.1 mol/L and 3/ samples to be irradiated after pre-equilibration. In this last case, TODGA was dissolved in the corresponding diluent up to 0.1 mol/L and contacted twice with 3 mol/L HNO<sub>3</sub> or water at room temperature. Reference samples for aging control were kept in the laboratory during the irradiation process.

### *Irradiation procedure*

TODGA irradiation was performed at CIEMAT Nayade facility, which is a pool 1.2 m<sup>2</sup> by 4.5 m deep. It consists of 60 sources of <sup>60</sup>Co distributed in six lots with total activity of 1.1x10<sup>14</sup> Bq. The irradiation container used provides homogeneous irradiation flux.

TODGA samples were irradiated up to 100 kGy and 1000 kGy at 2.5 kGy/h dose rate. The Am(III) and Eu(III) extraction with the irradiated TODGA samples were performed immediately after the irradiation.

## Calculation of distribution coefficients

The behaviour of trivalent actinides and lanthanides were simulated by <sup>241</sup>Am and <sup>152</sup>Eu, respectively. The extraction experiments were performed by mixing for 15 min 500 μL of both, aqueous and organic solutions. Both phases were separated by centrifugation at 5000 rpm and 400 μL of each phase were spiked and conditioned into a 5 mL glass vials for high and low energy gamma spectrometry measurements, using the γ-lines at 59.5 keV, and 121.8 keV for <sup>241</sup>Am and <sup>152</sup>Eu determination, respectively. The distribution coefficients ( $D_{M(III)}$ ) were calculated as  $[M(III)]_{org}/[M(III)]_{aq}$ .

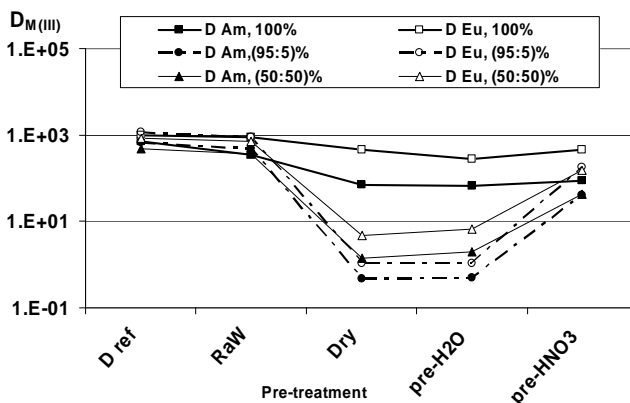
## HPLC-APCI<sup>+</sup> measurements procedure

The chemical composition of the irradiated samples was characterised by HPLC-APCI<sup>+</sup> at UAM. HPLC-MS measurements were performed with a C-8 Zorbax column and CH<sub>3</sub>CN/H<sub>2</sub>O/HCOOH(0.1%) as mobile phase, using APCI<sup>+</sup> ionization. All samples were analysed without pre-evaporation and diluted up to 0.2 mmol/L in a (90:10)% MeOH/octanol mixture. Calibration curves (0.05-0.5 mmol/L) were performed with TODGA and with each synthesised degradation product. All measurements were repeated twice.

## RESULTS AND DISCUSSION

TODGA samples were irradiated under different experimental conditions: raw and in different TPH/octanol mixtures (100%, (95:5)% and (50:50)%). These formulations were used as following: dry, pre-equilibrated with water or with 3 mol/L nitric acid to know the influence of water and nitric acid presence during the irradiation, in order to better understanding the radiolytic degradation rules.

After irradiation the Am(III) and Eu(III) extraction with the irradiated TODGA samples were assessed. The D values obtained with all aging control samples were similar than those obtained with fresh TODGA samples. Here, only results from 1000 kGy irradiation (**Figure 1**) will be discussed since no significant differences were observed between 0 kGy and 100 kGy. After irradiation, D values decreased in all irradiated samples due to TODGA degradation.



**Figure 1** Am(III) and Eu(III) extraction by reference and irradiated TODGA samples in different solvents  
Organics: 0.1 mol/L of TODGA in 100% TPH, (95:5)% TPH/octanol or (50:50)% TPH/octanol.  
Aqueous:  $^{241}\text{Am}$  and  $^{152}\text{Eu}$  in 3 mol/L  $\text{HNO}_3$ .

If we compare data from the different diluents used, the highest D values were obtained for 100% TPH, suggesting that the presence of octanol affects negatively the stability of TODGA. Comparing the data obtained with the different pre-treatments, there are only small differences for 100% TPH whether the solvent is dry or pre-equilibrated with water or nitric acid. However, as it is shown in **Figure 1**, when TPH/octanol mixtures are used, D values change, depending on the pre-treatment of the samples. For both formulations containing octanol, (95:5)% and (50:50)%, the highest D values were obtained when solvents were pre-equilibrated with nitric acid. On the other hand, when solvents were dry or pre-equilibrated with water, D values decreased dramatically. These results suggest that the presence of nitric acid during the irradiation has a protective effect.

### HPLC-MS qualitative study

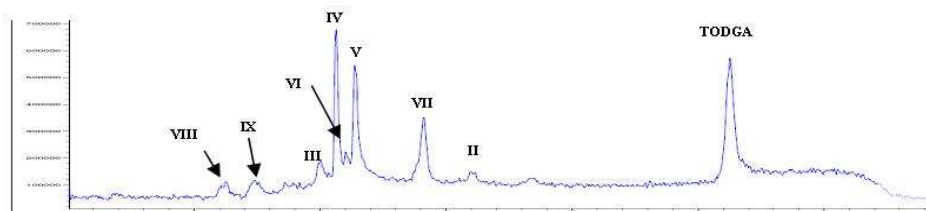
The HPLC-MS qualitative analysis of the irradiated TODGA samples showed the presence of the same nine degradation compounds in all samples although they were formed in different proportions depending on the experimental conditions (**Figure 2** and



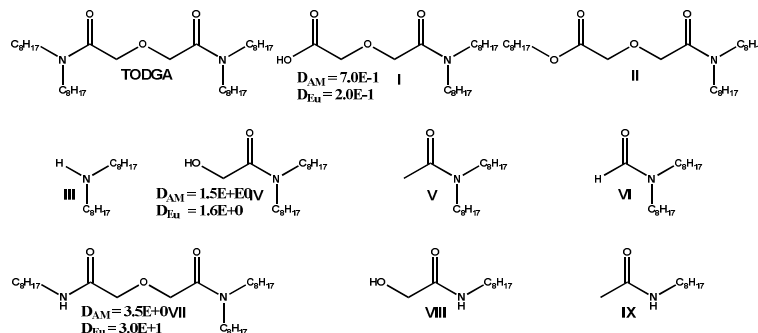
**Figure 3).** Four of them (I, II, IV and V) are in agreement with those previously described by Sugo et al [7, 8].

The main degradation products found in the irradiated samples are fragments IV and V. This can be explained assuming that the radiolytic degradation takes place mainly at the ether groups. The relative amounts of these degradation products changed depending on the pre-treatment used (**Figure 4**).

In the analysis of the aging TODGA samples small signals corresponding to fragments I, II and III were identified, mainly in samples pre-equilibrated with nitric acid since these compounds were formed by hydrolytic degradation. These results are in good agreement with previous reports describing TODGA stability against hydrolysis [7- 9].



**Figure 2** Chromatogram of an irradiated TODGA sample (at 1000 kGy) dissolved in (95:5)% TPH/octanol pre-equilibrated with nitric acid.



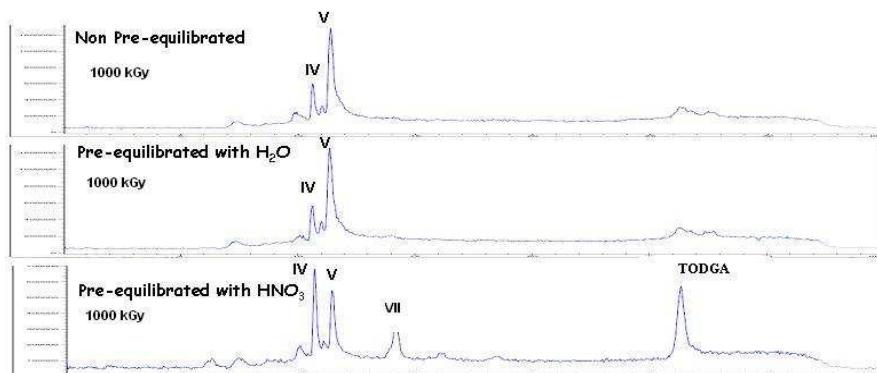
**Figure 3** TODGA and its hydrolytic and radiolytic degradation fragments.

The nine identified degradation compounds were synthesised and their structures were verified by HPLC-APCI<sup>+</sup>. Am(III) and Eu(III) extraction with each synthesised degradation compound was performed at 0.1 mol/L in (95:5)% TPH/octanol pre-equilibrated with nitric acid. The D values obtained were much lower than those obtained with fresh TODGA samples. Only D values for fragments I, IV and VII were higher than 0.1 (**Figure 3**). These results explain that irradiated TODGA samples lose their Am(III) and Eu(III) extraction properties, however the bis-DGA UAM-069 [12] maintains its extraction properties after irradiation due to some of its degradation products extract Am(III) and Eu(III) effectively.

### *Influence of nitric acid and water in TODGA samples during irradiation*

**Figure 4** showed that in the absence of nitric acid the TODGA signal was slightly detected, but when nitric acid was present TODGA signal was intense. These results confirm the protective role assigned to the presence of the nitric acid during the irradiation of TODGA, as it was previously observed for the evolution of D values (**Figure 1**).

As mentioned before, the relative amounts of degradation products IV and V depend on the pre-treatment. The chromatograms showed in **figure 4** indicate that in the presence of nitric acid the main degradation compound is fragment IV, however, when there is no nitric acid the main degradation compound is fragment V.



**Figure 4** Chromatograms of irradiated TODGA in (95:5)% TPH/octanol, using different pre-treatments.

### HPLC-MS quantitative study

Calibration curves were performed for TODGA and each synthesised degradation product and the concentration of all of them was calculated in each irradiated samples. Concentration of fragments I, II, VI, VII and VIII was under the detection limit ( $< 10^{-3}$  mol/L) (**Table 1**).

**Table 1** Quantitative study of the composition of the samples after irradiation up to 1000 kGy.

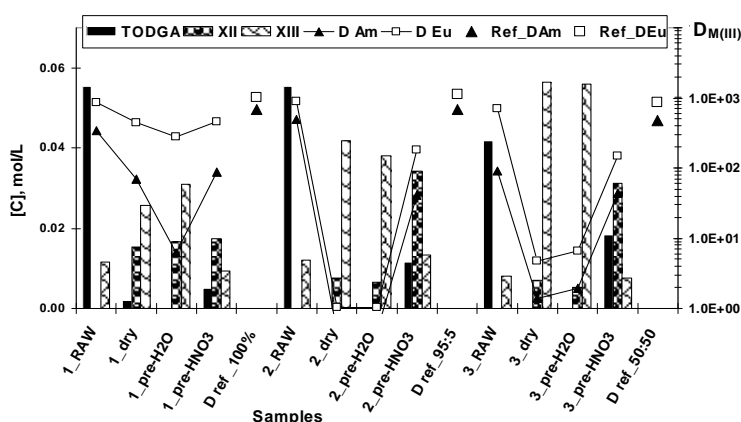
Pre-treatment		[TODGA], mol/L	[III], mol/L	[IV], mol/L	[V], mol/L	[IX], mol/L
TPH 100%	Raw	5.5E-2	8.0E-3	$< 1.0E-3$	1.2E-2	$< 1.0E-3$
	dry	2.0E-3	4.0E-3	1.5E-2	2.6E-2	$< 1.0E-3$
	H <sub>2</sub> O	$< 1.0E-3$	8.0E-3	1.7E-2	3.1E-2	$< 1.0E-3$
	HNO <sub>3</sub>	5.0E-3	1.0E-2	1.7E-2	9.0E-3	1.4E-2
TPH/octanol (95:5)%	Raw	5.5E-2	9.0E-3	$< 1.0E-3$	1.2E-2	$< 1.0E-3$
	dry	$< 1.0E-3$	1.2E-2	8.0E-3	4.2E-2	$< 1.0E-3$
	H <sub>2</sub> O	$< 1.0E-3$	4.0E-3	7.0E-3	3.8E-2	$< 1.0E-3$
	HNO <sub>3</sub>	1.2E-2	1.2E-2	3.4E-2	1.3E-2	1.7E-2
TPH/octanol (50:50)%	Raw	4.2E-2	9.0E-3	$< 1.0E-3$	8.0E-3	$< 1.0E$
	dry	$< 1.0E-3$	$< 1.0E-3$	7.0E-3	5.6E-2	$< 1.0E$
	H <sub>2</sub> O	$< 1.0E-3$	$< 1.0E-3$	5.0E-3	5.6E-2	$< 1.0E$



HNO <sub>3</sub>	1.8E-2	1.1E-2	3.1E-2	8.0E-3	6.0E-3
*Fragments I, II, VI, VII and VIII were not detected or their concentration were under Detection Limit.					

The highest TODGA concentration was observed when TODGA was irradiated without any diluent (raw samples) and when the diluents were pre-equilibrated with nitric acid. The highest concentration of TODGA after irradiation was found when TODGA samples were diluted in (50:50)% TPH/octanol, which it could be explained since there is the highest nitric acid concentration in the organic solution (**Figure 5**).

Samples for aging control were also analysed. The concentration of TODGA, found in all samples, was higher than 0.08 mol/L, indicating that the hydrolytic degradation itself is not significant, which are in agreement with previously reported studies [8, 9].



**Figure 5** Concentration of fragments IV and V in the different TODGA irradiated samples and the corresponding D values. Samples 1: 100% TPH. Samples 2: (95:5)% TPH/octanol. Samples 3: (50:50)% TPH/octanol.

## CONCLUSIONS

The qualitative and quantitative analysis of the irradiated TODGA samples showed that, after 1000 kGy, TODGA was broken into nine degradation compounds (I-IX) and there is an important decrease of its concentration. Low D values obtained with TODGA degraded samples could be explained, since the distribution coefficients ( $D_{M(III)}$ ) obtained with compounds I-IX are very low. It is important to remark that the final concentration of TODGA and the relative proportion of the mayor degradation compounds (IV and V) depend on the pre-treatment used. In the presence of nitric acid, the main degradation compound was fragment IV and the TODGA concentration was halved, however, when there is no nitric acid the main degradation compound was fragment V, and TODGA was dramatically degraded. These results confirm the protective role assigned to the presence of the nitric acid during the irradiation, probably due to nitric acid ions act as radiation absorbers and radical scavengers protecting the TODGA molecule.

## ACKNOWLEDGEMENTS

This work has been developed under the framework of the European Project ACSEPT (Contract n<sup>o</sup>: FP7-CP-2007-211267) and CIEMAT-ENRESA collaboration agreement (STXXIV).

## REFERENCES

- Mathur, J.N., Murali, M.S. & Nash K.L. (2001) *Actinide Partitioning, A Review*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 19(3): pp. 357-390. [1]
- Madic, C. (2000) *Overview of the Hydrometallurgical and Pyrometallurgical Processes Studied Worldwide for the Partitioning of High Active Nuclear Wastes*. Proceedings OCDE-NEA 6th Information Exchange Meeting on P&T, Madrid (Spain) pp. 53-64. [2]
- Wilden, A., Sypula, M., Schreinemachers, Paul C., Kluxen & Modolo, G. (2010) *1-cycle SANEX process development studies performed at Forschungszentrum Jülich*. AIWO March 2010, Lisbon, Portugal. [3]
- Trumm, S., Geist, A., Panak, P. & Fanghänel, T. (2011) *An improved hydrolytically stable BTP for selective actinide extraction*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 29 (accepted). [4]
- Adnet J-M., Miguirditchian M., Hill C., Hérès X., Lecomte M., Masson M., Brossard P. & Baron P. (2005) *Development of New Hydrometallurgical Processes for Actinide Recovery: GANEX concept*. Proceeding of GLOBAL 2005. Tsukuba, Japan. [5]
- Sasaki, Y., Sugo, Y., Suzuki, S. & Tachimori, S. (2001) *The novel extractants, diglycolamides, for the extraction of lanthanides and actinides in HNO<sub>3</sub>-n-dodecane system*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 19(1) pp. 91-103. [6]
- Sugo, Y., Sasaki, Y. & Tachimori, S. (2002) *Studies on hydrolysis and radiolysis of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentane-1,5-diamide*. Radiochimica Acta, 90: pp. 161-165. [7]
- Sugo, Y., Sasaki, Y., Kimura, T., Sekine, T. & Kudo, H. (2005) *Radiolysis of TODGA and its effects on extraction of Actinide Ions*. Paper No 368. Global 2005 Tsukuba, Japan, Oct9-13, 2005. [8]
- Modolo, G., Asp H., Schreinemachers, C. & Vijgen, H. (2007) *Development of a TODGA based process for partitioning of actinides from PUREX raffinate part I: Batch extraction optimization studies and stability test*. Solvent Extraction and Ion Exchange, vol. 25. pp.703-721. [9]
- Horwitz, E. P., McAlister, D. R., Bond, A. H., Barrans, J. R. E. (2005) *Novel extraction of chromatographic resins based on tetraalkyldiglycolamides: Characterization and potential applications*. Solvent Extraction and Ion Exchange, 23. pp. 319-344. [10]
- de Mendoza, J., Durana, A., Camafort, B., Glez Espartero, A., Galán, H. & Núñez, A. (2009) *TODGA Industrial Scale-Up Report ACSEPT FP7-CP-2007-211 267*. [11]
- Galán, H., Murillo, M.T., Sedano, R., Núñez, A., Mendoza, J., Espartero, A. G., Prados, P. (Submitted, 2011) *Hydrolysis and Radiation Stability of a m-Xylylene-bis-Diglycolamide (Bis-DGA). Synthesis and Quantitative Study of Degradation Products by HPLC-APCI's*. [12]
- Espartero, A. G., Prados, P., Murillo, M. T., Sanchez-Quesada, J., Iglesias-Sanchez, J. C., Nuñez, A. & de Mendoza, J. (2008) *Stability against hydrolysis and radiolysis of Bis- DGAs UAM-069 and UAM-081 for the co-extraction of Actinide(III) and Lanthanide(III) from High Level Wastes issued from PUREX process*. 10<sup>th</sup> IEMPT, 6th-8th October 2008, Mito, Japan. [13]

Patricia Paviet-Hartmann

Idaho National Laboratory and University of Nevada Las Vegas, USA

Audrey Roman and Keri Campbell

Department of Chemistry, University of Nevada Las Vegas, USA

Jared Horkleya

Idaho National Laboratory, USA

Eric Brown

Department of Chemistry, Boise State University, USA

Ana Nuñez Gomez-Aleixandre and Amparo G. Espartero

Centro de Investigaciones Energéticas, Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT), Spain

## Development of an extraction process for the removal of technetium 99 from waste streams

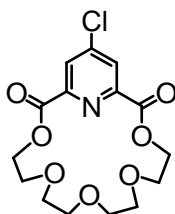
---

### ABSTRACT

New separation processes are being developed worldwide to complement the actual industrialized PUREX process which selectively separates U(VI) and Pu(IV). Sufficient nitric acid concentration in the aqueous phase of a PUREX based process must be maintained in order to avoid the potential co-extraction of Tc(VII) by tri-n-butyl phosphate (TBP) along with U(VI) and Pu(IV). As a result of a coextraction, Tc(VII) could be found in low level waste (LLW) streams. There is a need for the development of new extraction systems that selectively extract Tc-99 from LLW streams and concentrate it for feed into high level waste (HLW) for vitrification. In this paper, a new ligand has been synthesised and studied to serve as suitable extractant of Tc(VII), and its extraction properties is presented. The experimental efforts are focused on determining the best extraction conditions by varying the ligand's matrix conditions and concentration, as well as varying the organic phase composition (i.e., diluent variation). Furthermore, the ligand has been investigated for radiation stability. The  $\gamma$ -irradiation was performed on the neat organic phases containing the ligand at different absorbed doses to a maximum of 200 kGy using external Co-60 sources. Post-irradiation solvent-extraction measurements will be discussed.

## INTRODUCTION

In the industrial PUREX process, technetium (VII) is the most expected stable oxidation state of technetium, and is found as the pertechnetate species ( $\text{TcO}_4^-$ ) because of the presence of oxidising agents like nitric acid. From the literature [1–7], it is known that technetium can be co-extracted with uranyl ions by tri-*n*-butyl phosphate (TBP) depending on the nitric acid concentration. As an example, the UREX process has been developed at low nitric acid concentration to co-extract U(VI) and Tc(VII) in the first extraction step [8]. As technetium is recognised to be one of the most abundant, long-lived radiotoxic isotopes in used nuclear fuel (UNF) (half-life,  $t_{1/2} = 2.13 \times 10^5$  years), its fate in new advanced technology processes is of importance. It is essential to be able to quantify and locate 1) its occurrence in any new developed flow sheets, 2) its chemical form in the individual phases of a process, 3) its potential quantitative transfer in any waste streams, and consequently, 4) its quantitative separation for either potential transmutation to Ru-100 or isolation and encapsulation in solid waste-forms for storage in a nuclear repository. However, since this radionuclide is a pure beta-emitter, tedious and time-consuming chemical separations are usually performed prior to any measurement in such complex media. Studies have been launched to investigate the suitability of new macrocompounds such as aza-crown ethers, or resorcinarenes [9–12] for the selective extraction of Technetium-99 from nitric acid solutions. In this paper, we are reporting the extraction of  $\text{TcO}_4^-$  by a newly designed macrocompound: 19-Chloro-3,6,9,12,15-pentaoxa-21-azabicyclo[15.3.1]heneicosa-1(21),17,19-triene-2,16-dione abbreviated as CPAH. We describe herein the synthesis of the compound shown in **Figure 1**, and the assessment of its extraction properties toward heptavalent technetium as well as its stability against radiolysis.



**Figure 1** 19-Chloro-3,6,9,12,15-pentaoxa-21-azabicyclo[15.3.1]heneicosa-1(21),17,19-triene-2,16-dione (CPAH)

## METHODOLOGY

### Reagents and analytical techniques for the synthesis of the macrocompound

Solvents and reagents were obtained from commercial sources and were used as received. The solvent chloroform was dried with CaH<sub>2</sub> and distilled prior to use. NMR spectra were recorded on a Bruker AVANCE III 600 or Varian Mercury 300 NMR. Infrared spectra were measured using a Galaxy Series Model 6020 spectrometer. A Thermo Finnigan TRACE T GC Ultra was used for GC/MS.

### Procedure to obtain 19-Chloro-3,6,9,12,15-pentaoxa-21-azabicyclo[15.3.1]heneicosa-1(21),17,19-triene-2,16-dione (CPAH)

CPAH was synthesised from commercially available 1,4-dihydro-2,6-pyridinedicarboxylic acid (chelidamic acid) accordingly to the four step procedure described by Wensel et al. [13]. CPAH: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz): δ 8.30 (2, 2H), 4.56 (m, 4H), 3.88 (m, 4H), 3.76 (m, 8H). IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 2972, 2908, 1732 (C=O), 1640, 1582, 1453, 1392, 1327, 1245, 1167, 1126, 1095, 1031, 1010, 956, 891, 864, 833. GC/MS: m/z 360.

### Procedure for technetium extraction studies

All chemicals were purchased from Aldrich and were used as received. Ammonium pertechnetate was purchased from Oak Ridge National Laboratory and purified as described elsewhere [14]. Water was purified to > 18 MΩ by a MilliQ system. All samples were run in triplicate. The distribution experiments were carried out in 15 mL test tubes; equal volumes of 1 mL of organic and aqueous phases were emulsified with a vortex for 1 minute at room temperature. After the phases were allowed to coalesce, phase separation was improved by centrifugation for 1 minute at 1500 rpm. The aqueous and organic phases were sampled and the activity of Technetium-99 was determined in each phase by liquid scintillation counting (Perkin Elmer Tri-Carb 3100TR Liquid Scintillation Counter). The extraction properties of the ligand are described by the distribution ratio *D* which is determined as the ratio of the beta-activity of Tc-99 in both the organic and aqueous phases, or as the concentration of the element *M* in the organic phase and in the aqueous phase, determined by ICP-AES analysis (ThermoScientific iCap 6000 Series).

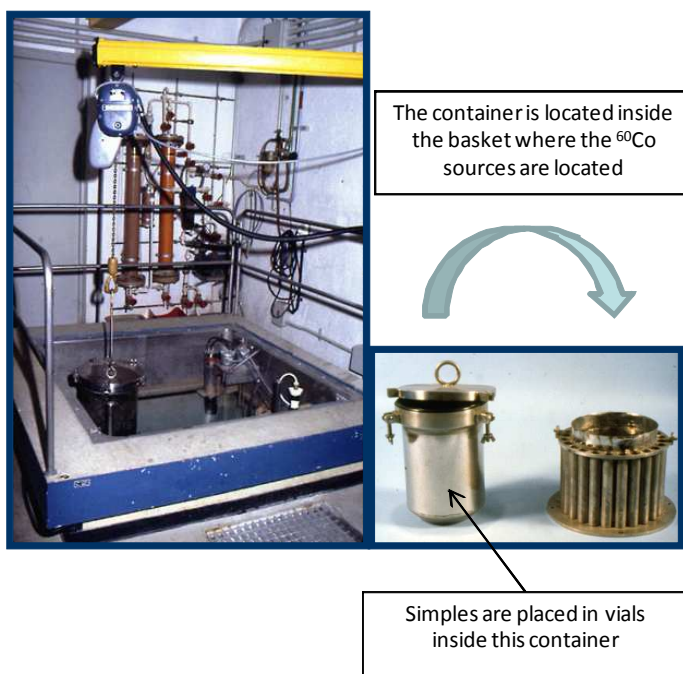
$$D = \frac{\sum [M]_{org}}{\sum [M]_{aq}} \quad (1)$$

Σ[M]<sub>org</sub> and Σ[M]<sub>aq</sub> denote the total concentration of metal species in the organic and the aqueous phase, respectively. Furthermore, this procedure was used to

evaluate the extracting efficiency and selectivity of the ligand before and after  $\gamma$ -irradiation.

### Stability studies of the ligand against irradiation

The stability studies of the ligand against irradiation have been performed at the Nayade facility at CIEMAT site (Spain), which is a pool 1.2 m<sup>2</sup> by 4.5 m deep (**Figure 2**). It consists of 60 sources of  $^{60}\text{Co}$  distributed in six lots with total activity of  $1.14 \cdot 10^{14}$  Bq (3000 Ci). There are several irradiation containers, which can provide different radial irradiation flows, depending on the activity of the sources used. To perform the studies described herein the samples were placed inside a container which is placed inside a basket where the  $^{60}\text{Co}$  sources are oriented to provide homogeneous irradiation flux.



**Figure 2** The Nayade facility at CIEMAT site (Spain)—courtesy of CIEMAT

The samples were prepared at the University of Nevada, Las Vegas (UNLV); CPAH was dissolved in cyclohexanone at 2 different molarities ( $5 \cdot 10^{-3}$  M and  $1 \cdot 10^{-1}$  M). The solution was frozen; a vacuum was pulled on the tube and was then fire sealed. All labelled samples were shipped to Spain, including a blank 0 sample that was not to be irradiated but tested for travelling conditions. The samples were irradiated at 0, 10, 50, 100, 200 kGy using external  $^{60}\text{Co}$  sources with

a dose rate of 2.51 kGy.hr<sup>-1</sup>. For the irradiation tests, all samples were taken out of their original sealed ampoules and placed in vials. After irradiation, the samples were shipped back to UNLV.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Synthesis

The synthesis of CPAH was achieved in four steps using the synthetic sequence reported by Wensel et al. (Figure 3) [13]. The first two steps of the synthesis converted 1, 4-dihydro-2,6-pyridinedicarboxylic acid (chelidamic acid) to 4-chloropyridine-2,6-dicarboxylic acid with a 95% yield. The two-step sequence involved refluxing chelidamic acid and PCl<sub>5</sub> in CHCl<sub>3</sub>, followed by hydrolysis of the resulting dicarbonyl chloride with water. The hydrolysis step was necessary to remove the phosphoric acid by-product. 4-Chloropyridine-2,6-dicarboxylic acid was then treated with thionyl chloride to give 4-chloro-2,6-pyridinedicarbonyl chloride in good yield. The crude dicarbonyl chloride was recrystallized from hexane to give an analytically pure product. Finally, the cyclization step to form CPAH was achieved by reacting tetra(ethylene glycol) with 4-chloro-2,6-pyridinedicarbonyl chloride. Recrystallization from ethanol resulted in a 65% yield of pure product. The identity of CPAH was confirmed by NMR, IR and mass spectrometry.

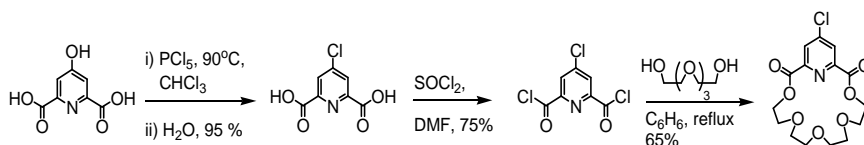


Figure 3 Synthesis of CPAH

### Technetium-99 extraction

#### Selection of the solvent

Eleven diluents or mixture of diluents were tested to investigate the relationship between diluent properties (such as polarity) and extractability of the ligand-pertechnetate complex (Table 1). A simple system composed of pertechnetate dissolved in nitric acid was used. The nature of the diluent was examined and was shown to be the most influential variable in controlling the extraction efficiency, encompassing several orders of magnitude in the range of observed distribution ratio for TcO<sub>4</sub><sup>-</sup>. Though some of the diluents tested are not suitable for process applications, this insight provided the means to find a suitable diluent for Technetium-99 extraction that would meet process requirements. CPAH was insoluble in o-xylene, octanol, dodecane, and 2-octanone. The 15mL test tubes

were deformed after adding CPAH to chloroform and a mixture of chloroform/dodecane. Distribution ratios of 16.6 and 38.2 were obtained with cyclohexanone for a concentration of CPAH of  $10^{-3}$  M and  $10^{-2}$  M respectively. Because of these exceptional D values we decided that the following sets of experiments would be performed solely with cyclohexanone.

**Table 1** Distribution ratio of Tc-99 (aqueous phase:  $[99\text{Tc}] = 633 \text{ BqL}^{-1}$ ,  $0.5 \text{ M HNO}_3$  organic phase:  $[\text{CPAH}] = 10^{-2}$  or  $10^{-3} \text{ M}$ )

Diluent	Dielectric constant	CPAH (M)	Distribution ratio DTc-99
Cyclohexanone	18.2 (20 °C)	$10^{-3}$	16.600
Cyclohexanone	18.2 (20 °C)	$10^{-2}$	38.235
Acetone	20.7 (25 °C)	$10^{-2}$	0.004
O-Xylene	2.6 (20 °C)	not soluble	not soluble
Dichloromethane	9.1 (20 °C)	$10^{-2}$	0.232
Toluene	2.4 (20 °C)	$10^{-2}$	0.002
Toluene (2.5)/Acetone (2.5)	2.4 (20 °C)/ 20.7 (25 °C)	$10^{-2}$	0.004
Octanol	10.34 (20 °C)	not soluble	not soluble
Dodecane	2.4 (20 °C)	not soluble	not soluble
Chloroform	2 (20 °C)	deformed tubes	deformed tubes
Chloroform/Dodecane	2/2.4 (20 °C)	deformed tubes	deformed tubes
2-Octanone	6.52 (20 °C)	not soluble	not soluble

### Selectivity tests

The selectivity of CPAH has been demonstrated towards potential interfering species:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , and  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ . These species may be found in real effluents. The results of their distribution ratio analyzed by ICP-AES are shown in **Table 2**. Only the aqueous phase was measured due to matrix compatibility with the ICP-AES so an assumption was made that all of the analyte that was not seen in the aqueous phase was extracted into the organic phase. A calibration curve was obtained for every metal species at 0, 1, 5, 15, 25, 50, 75, and  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . The  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  point had to be removed from the calibration curve due to the fact that the intensities were too high to be accurate. This may account for the fact that we measured a negative distribution ratio on zirconium. These results, when compared to the D value over 38 for Technetium-99, clearly demonstrate the excellent selectivity of the proposed compound, taking into account that only one extraction step is necessary in order to selectively extract Technetium-99.

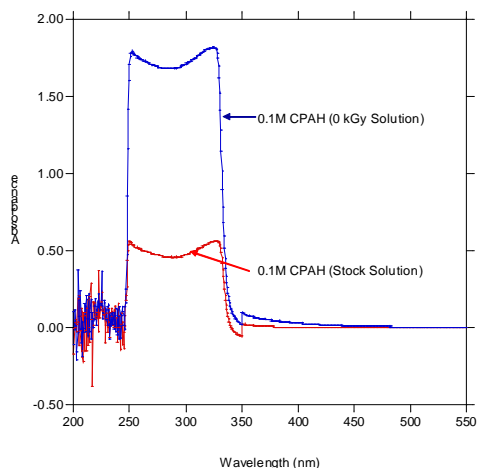


**Table 2** Distribution ratio of potential interfering species, (aqueous phase: [M] = 50 mg.L<sup>-1</sup>, 0.5 M HNO<sub>3</sub> organic phase: [CPAH] = 10<sup>-2</sup> M in cyclohexanone)

Metal species	Aqueous concentration (mg.L <sup>-1</sup> )	Distribution ratio	Standard dev.
Ba	39.918	0.253	3.741
Eu	44.577	0.122	1.914
Sr	45.086	0.109	0.225
Zr	39.987	0.250	0.894

### *Irradiation tests*

During an extraction process, the high radioactivity of the feed solution is certainly responsible for the radiation damages on both the organic solvent as well as the ligand. In order to develop a robust process that will stand high radiation dose rates as well as acid hydrolysis, testing the radiolytic stability of a new ligand is imperative. New radiolysis by-products could be created and modify the extracting properties of the original ligand resulting in lower Technetium-99 distribution ratios as well as a decrease in the selectivity due to the formation of new complexing agents. For this reason, to evaluate the effect of irradiation on the distribution ratio of Technetium-99, preliminary irradiation tests by means of an external  $\gamma$  source were performed by irradiating under different conditions. The organic phase composed of CPAH was prepared at a concentration of 0.005 M and dissolved in cyclohexanone. Upon receiving the irradiated samples at UNLV, all samples had evaporated to complete dryness. CPAH does not have any noted characteristics with regard to diluent evaporation, so under this assumption, the amount of CPAH should stay consistent even though the solvent evaporated. All dried irradiated and non-irradiated samples were dissolved in cyclohexanone and tested for the extraction of Technetium-99. To ensure we were seeing comparable amounts of CPAH, UV Visible spectra of an aliquot taken from a stock 0.1 M CPAH solution and an aliquot from the shipped 0 kGy 0.1 M sample were compared. Both UV Vis spectra were identical (**Figure 4**), with two peaks at 251 and 325 nm.



**Figure 4** UV visible absorption spectrum of CPAH (0.1 M stock solution and 0 kGy solution)

Tests on the extraction of Technetium-99 were carried out with non-irradiated and irradiated CPAH. The extraction tests were run in triplicate, the distribution ratios for the irradiated and non-irradiated samples were calculated and are displayed in **Table 3** and **Figure 5**. The distribution ratios, as expected, show a decreasing trend, with the exception of the radiation dose at 50 kGy for the 0.1 M CPAH and the radiation dose at 10 kGy for the 0.005 M CPAH, where the distribution ratio of Technetium-99 is slightly higher than the non-irradiated CPAH. This may suggest the formation of radiolytic by-products (**Figure 6**).

**Table 3** Extracting capabilities of CPAH before and after  $\gamma$ -irradiation at several doses

Dose (kGy)	Avg. distribution ratio $D_{Tc-99}$	Standard dev.
<b>0.1 M CPAH</b>		
0	75.471	2.289
10	70.880	1.236
50	77.993	2.373
100	60.540	1.709
200	54.146	5.373
<b>0.005 M CPAH</b>		
0	25.948	0.185
10	26.382	0.711
50	24.548	1.612
100	23.982	1.047
200	21.315	1.584

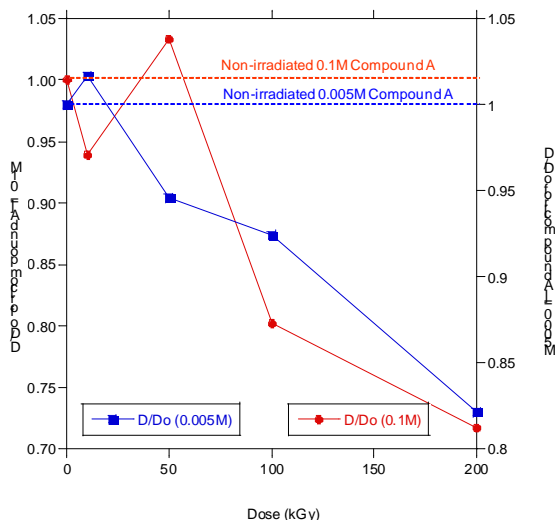
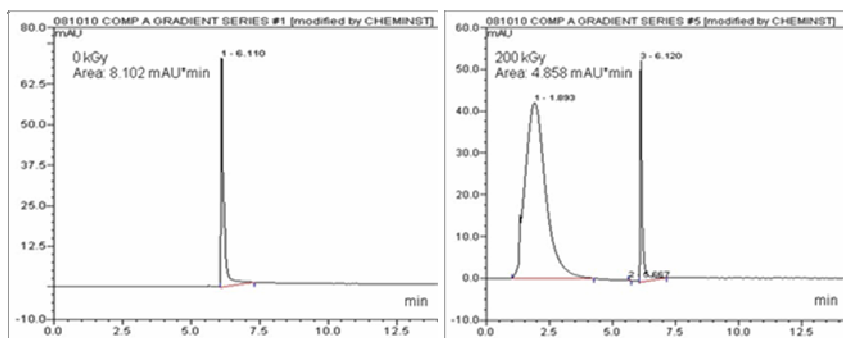


Figure 5 Extracting properties of CPAH as a function of the absorbed dose

We have started a preliminary investigation on the potential formation of radiolysis by-products of CPAH using Ultimate 3000 HPLC system with a Dionex Acclaim mixed mode wax-1 column. The mobile phase was 25 mM potassium phosphate pH 4.2 and a 50/50 mixture of the phosphate and acetonitrile after five minutes. This ramp was necessary as the sample precipitated in the autosampler. As shown in **Figure 6**, the UV Visible spectra (wavelength 327 nm) indicate at 200 kGy the formation of another species. Due to the properties of the column, we can hypothesise the peak at two minutes is likely to be ketones from the degradation of the solvent. The small peak at 5.6 minutes may be dimethyl 4-chloropyridine-2,6-dicarboxylate but further investigations are necessary to confirm these findings. Other methods for identification of the degradation by-products are necessary due to the precipitation.



**Figure 6** Comparison of UV visible spectra of 0.005 M CPAH analysed without any dilution for the respective absorbed doses of 0 kGy and 200 kGy.

## CONCLUSIONS

The results obtained here show the strong potential of CPAH to be used for the specific and selective extraction of technetium-99 in different waste-streams. The behaviour of this compound under irradiation conditions is really exceptional and promising. In the context of new advanced technologies development, it is obvious that this procedure should be tested with real effluents such as those issued from either the PUREX or UREX processes. These preliminary results indicate that CPAH shows good extracting properties towards technetium-99, and at lower irradiation dose there may be the formation of a radiolysis by-product which may have equal or even better extracting properties. We are planning to further investigate the radiolysis by-products formation by GC-MS, and to provide a thorough study on their identification and quantification.

## REFERENCES

- Sidall, T.H (1959) *Behaviour of Technetium in the PUREX process*, report DP-364, E.I. du Pont de Nemours & Co., Savannah River Laboratory, Aiken, SC, USA, 12p. [1]
- Pruett, D.J. (1981) *The Solvent Extraction Behaviour of Technetium Part 1—The Nitric Acid tri-n-butyl Phosphate System*. Radiochim. Acta, vol. 28, pp. 153–157. [2]
- Masaceck, F. (1975) *Co-Extraction of Technetium with Uranyl Nitrate Tributylphosphate Complex*. Radiochem. Radioanal. Lett., vol. 22(3), pp. 175–183. [3]
- Masaceck, F. & Kadrabova, J. (1979) *Extraction of Pertechnetate Anion as a Ligand in Metal Complexes with Tributylphosphate*. J. Radioanal. Chem., vol. 51(1), pp. 97–106. [4]
- Jassim, J.T.N., Liljenzin, J.O. & Persson, G. (1983) *Synergistic Effect of Uranyl Nitrate on the Extraction of Pertechnetate and Perhenic Acids by TBP Solutions from Nitric Acid*. Radiochim. Acta, vol. 33, pp. 163–167. [5]
- Condamines, N., Musikas, C. & Delmau, L. (1993) *Comparative Synergistic (Technetium-Actinide) Extraction Chemistry by Tributylphosphate and Some Amide Extractants*, Report CEA-CONF-11456, France, 7p. [6]
- Dileep, C.S., Jagasia, P., Dhami, P.S., Achuthan, P.V., Dakshinamoorthy, A., Tomar, B.S., Munshi, S.K. & Dey, P.K. (2008) *Distribution of Technetium in PUREX Process Streams*. Desalination, vol. 232, pp. 157–165. [7]
- Paviet-Hartmann, P., Lineberry, M. & Benedict, R. (2009) *Nuclear Fuel Reprocessing*, Nuclear Engineering Handbook, K. Kok (ed), CRC Press-Taylor and Francis, Ch. 11, pp. 315–365. [8]

- Paviet-Hartmann, P. & Hartmann, T.** (2006) *Separation of Long-Lived Fission Products  $^{99}\text{Tc}$  and  $^{129}\text{I}$  from Synthetic Effluents by Crown Ethers*. Conference Proceedings Waste Management 2006, 26 February–2 March, Tucson, USA. [9]
- Paviet-Hartmann, P., Pak, J., Horkley, J. & Wolfrom, E.** (2008) *Selective Extraction of Perrhenate and Pertechnetate by New Macrocyclic Compounds*. International Proceedings, Atalante 2008, 19–23 May, Montpellier, France. [10]
- Paviet-Hartmann, P., Horkley, J., Pak, J., Brown, E. & Todd, T.** (2008) *Resorcinarenes and aza-crowns as New Extractants for the Separation of Technetium-99*. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXXII, MRS Proceedings. R.B. Rebak, N.C. Hyatt & D.A. Pickett (eds), vol. 1124, pp. 427–432. [11]
- Roman A., Horkley, J., Brown, E. & Paviet-Hartmann, P.** (2010) *Technetium Extraction and Analysis from Nuclear Waste Streams*. 239<sup>th</sup> Annual ACS Meeting, 21–25 March, San Francisco, USA. [12]
- Lamture, J.B., Hong Zhou, Z., Kumar, S. & Wensel, T.G.** (1995) *Luminescence Properties of Terbium(III) Complexes with 4-substituted Dipicolinic Acid Analogues*. Inorg. Chem., vol 34, pp. 864–869. [13]
- Gong, C.M., Lukens, W., Poineau, F & Czerwinski, K.R.** (2008) *Reduction of Pertechnetate by Acetohydroxamic Acid*. Inorg. Chem., vol. 47, pp. 6674–6680. [14]



## ICONE 17 - 75509

### DRAFT: EXTRACTION OF TECHNETIUM AS $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$ SPECIES IN THE UREX PROCESS

**Patricia Paviet-Hartmann**

University Nevada Las Vegas  
Las Vegas, NV, 89074 USA

**Ana Nunez Gomez-Aleixandre**

Centro de Investigaciones Energeticas,  
Medioambientales y Tecnologicas (CIEMAT)  
28040 Madrid, Spain

**Joshua Pak**

Idaho State University  
Pocatello, ID 83209 USA

**Amparo Glez Espartero**

Centro de Investigaciones  
Energeticas, Medioambientales  
y Tecnologicas (CIEMAT)  
28040 Madrid, Spain

**Frederic Poineau**

University Nevada Las Vegas  
Las Vegas, NV, 89074 USA

**Amber Wright**

University Nevada Las Vegas  
Las Vegas, NV, 89074 USA

**Edward Mausolf**

University Nevada Las Vegas  
Las Vegas, NV, 89074 USA

**Kenneth R. Czerwinski**

University Nevada Las Vegas  
Las Vegas, NV, 89074 USA

#### ABSTRACT

As it is envisioned today, the first segment of the UREX+ process uses low nitric acid concentrations for U(VI) extraction where pertechnetate anion,  $\text{TcO}_4^-$ , can be co-extracted with the uranyl and nitrate into TBP-hydrocarbon solutions. A reductant complexant, acetohydroxamic acid (AHA) is added to the process through the scrub to limit the extractability of plutonium and neptunium. Recent work performed in our laboratory (Ref. 1) demonstrated that recent work performed in our laboratory demonstrated that  $\text{TcO}_4^-$  undergoes reductive nitrosylation by AHA under a variety of conditions. The resulting divalent technetium is complexed by AHA to form the pseudo-octahedral *trans*-aquonitrosyl-(diacetohydroxamic)-technetium(II) complex  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$ . In this paper, we are reporting the extraction of  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  complex by new designed macrocompounds as well as commercially available crown ethers from 18-crown-6 to 24-crown-8 in ring size and of varying derivatization. Several organic diluents with different dielectric constants are used to enhance the distribution coefficient of technetium(II). The experimental efforts are focused on determining the best extraction conditions by varying the

macrocompounds nature and concentration, and the organic phase composition.

#### INTRODUCTION

The UREX+ process is currently being developed to complement or replace the PUREX process used worldwide to separate U(VI) and Pu(IV) from used nuclear fuel by tri-butyl phosphate (TBP) solvent extraction. In the UREX+ process, acetohydroxamic acid (AHA) will be added to the scrub stream to prevent the extraction of Pu(IV) and Np(IV) by TBP. Until recently, it was thought that AHA did not affect the technetium speciation but recent work performed in our laboratory (Ref.1) has shown the formation of  $[\text{Tc(II)(NO)(AHA)}_2\text{H}_2\text{O}]^+$  abbreviated as  $(\text{Tc(NO)AHA})^+$ . The potential formation of  $(\text{Tc(NO)AHA})^+$  during reprocessing may strongly impact the fate of technetium in the nuclear fuel cycle. We have observed colloid formation when this technetium species was contacted with TBP, which will ultimately impede any extraction scheme. In addition, because of the small activities of technetium-99 relative to other fission products, like cesium-137 or strontium-90, and its long half-life ( $t_{1/2} = 2.1 \cdot 10^5$  yrs), technetium-99 is one of the key isotopes that

should be analyzed in the radioactive liquid waste streams from the reprocessing industry, where the largest concentrations are expected. The goal of our ongoing separation efforts is ultimately to develop a process to efficiently concentrate and recover technetium from the UREX aqueous product stream and convert the technetium to a metal or oxide form for incorporation in potential waste-forms.

## EXPERIMENTAL

**Reagents, Solutions and analytical techniques for the synthesis of macrocompounds.** All glassware was oven-dried before each experiment. The anaerobic experiments were placed under N<sub>2</sub> or Argon atmosphere.

For water sensitive reactions, the solvents were distilled before use. All chemicals and materials were purchased from scientific catalogs of Aldrich and Acros Organics. Instruments used for the data analysis were NMR VARIAN MERCURY 300, Thermo Nicolet FT-IR NEXUS 600, Shimadzu UV-2101PC, Thermo FINNEGAN GC-MS, Waters Autospec Ultima Magnetic Sector MS, PERKIN ELMER 2400 Series II CHNS/O Analyzer and Perkin Elmer LS 50B fluorescence spectrometer.

**Reagents and Solutions for Tc-99 and Tc-99 complex study.** Ammonium pertechnetate was purchased from Oak Ridge National Laboratory and purified as described elsewhere (Ref. 1). Water was purified to >18 MΩ by a MilliQ system. The formation of (Tc(NO)AHA)<sup>+</sup> was initiated by adding 1 mL of a 0.13 M NH<sub>4</sub>TcO<sub>4</sub> (0.0241g) stock solution to 8.407 mL 4 M AHA in a 10 mL container. After mixing, 633 μL 70% HNO<sub>3</sub> was added and the solution mixed thoroughly. Tc-99 concentration within the complex was confirmed either spectrophotometrically at 428 nm in 1N HNO<sub>3</sub> (ε=2216 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>), or at 432 nm in 2M KOH (ε=1800 L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) or by liquid scintillation counting (LSC) for every experiment. The reaction reached equilibrium after approximately 2 days. All chemicals and materials were purchased from Aldrich, and were used as received. The liquid-liquid extractions were performed in 15 mL corning tubes; equal volumes of organic and aqueous phases contacted three times on a vortex, for 30 s at room temperature. After the phases were allowed to coalesce, phase separation was improved by centrifugation. The aqueous and organic phases were subsampled and the activity of Tc-99 was determined in each phase by LSC. The distribution coefficients of the ions are defined by the distribution coefficient D:

$$D = \frac{\sum [M]_{org}}{\sum [M]_{aq}}$$

where  $\sum [M]_{org}$  and  $\sum [M]_{aq}$  denote the total concentration of metal species in the organic and in the aqueous phase, respectively.

### Analytical Techniques for Tc-99 investigation.

UV-Vis absorption spectra of Tc species were obtained using Varian Cary 6000i. Liquid scintillation counting was performed on a PerkinElmer Tri-Carb 3100TR instrument.

## RESULTS AND DISCUSSION

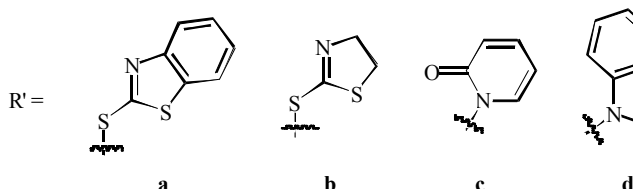
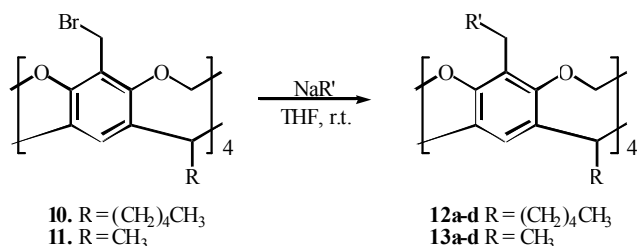
### Synthesis

4,4',5,5'-Tetraiododibenzo-24-crown-8 ether was synthesized according to (Ref. 2). Tetra bromo resorcin(4)arene was synthesized according to (Ref. 3).

The synthesis of Tetrakis (N-2-pyridonyl) methylresorcin[4]arene pentyl foot (**12c**) (Scheme 1) was performed by using tetra-bromo resorcin[4]arene (**10**) (100 mg, 0.084 mmol), NaH (60% suspension in mineral oil) (16. mg, 0.40 mmol), and 2(1*H*)-pyridone (40 mg, 0.42 mmol). The reaction mixture was evaporated to dryness and redissolved in EtOH and subsequently ran through a short silica plug with MeOH to remove NaBr. The product was isolated on preparatory TLC (silica, 67% acetone in hexanes) yielding 79 mg (76%) of a white solid. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.43 (t, *J*=8.1 Hz, 4H), 7.32 (d, *J*=6.0 Hz, 4H), 7.14 (s, 4H), 6.79 (d, *J*=8.1 Hz, 4H), 6.33 (t, *J*=6.0 Hz, 4H), 5.76 (d, *J*=7.5 Hz, 4H), 4.98 (s, 8H), 4.71 (t, *J*=7.8 Hz, 4H), 4.43 (d, *J*=7.5 Hz, 4H), 2.26-2.14 (m, 8H), 1.47-1.25 (m, 24H), 0.90 (t, *J*=6.8 Hz, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 162.74, 154.18, 139.41, 138.26, 137.71, 122.11, 120.90, 120.72, 106.29, 99.62, 42.67, 37.07, 32.19, 30.34, 27.74, 22.85, 14.29. HRMS (M<sup>++</sup>Na<sup>+</sup>) Calcd: 1267.5983, Found: 1267.6014.

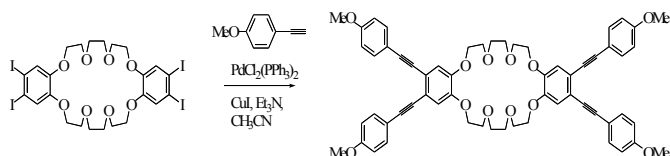
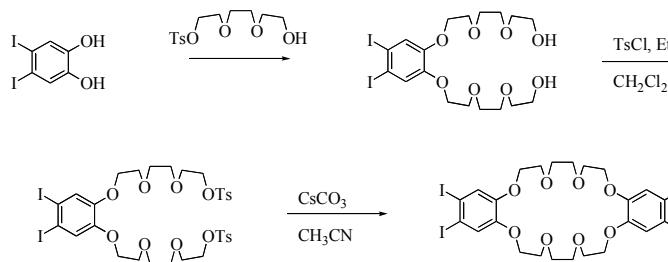
The synthesis of Tetrakis (N-2-benzothiazolonyl) methylresorcin[4] arene pentyl foot (**12d**) (Scheme 1) used tetra-bromo resorcin[4]arene (**10**) (1.00 g, 0.841 mmol), NaH (60% in mineral oil) (158 mg, 3.95 mmol), and 2-benzothiazolone (636 mg, 4.21 mmol), and was crystallized from CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> and EtOAc yielding 870 mg (70%) of white needles. (ppm) 7.41 (d, 1H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ *J*=7.2 Hz, 4H), 7.26-7.06 (m, 16H), 5.78 (d, *J*=7.5 Hz, 4H), 4.95 (s, 8H), 4.70 (t, *J*=8.0 Hz, 4H), 4.47 (d, *J*=7.5 Hz, 4H), 2.19-2.09 (m, 8H), 1.38-1.22 (m, 24H), 0.85 (t, *J*=6.9 Hz, 12H). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 170.45, 154.13, 138.26, 137.39, 126.53, 123.13, 122.53, 121.04, 120.75, 111.72, 99.86, 37.60, 36.89, 32.06, 30.25, 27.57, 22.83, 14.41, 14.28. HRMS (M<sup>++</sup>Na<sup>+</sup>) Calcd: 1491.4866, Found: 1491.4890.





**Scheme 1.** Preparation of Tetrakis(*N*-2-pyridonyl) methylresorcin[4]arene pentyl foot (**12c**) and Tetrakis(*N*-2-benzothiazolonyl) methylresorcin[4] arene pentyl foot (**12d**):

4,4',5,5'-tetra((4-methoxyphenyl)ethynyl)dibenzo-24-crown-8-ether (Scheme 2) was synthesized according to the following procedure; in a microwave vessel equipped with a magnetic stir bar, 4,4',5,5'-tetraiododibenzo-24-crown-8-ether (100.8 mg, 0.1059 mmol) was mixed with 10 mL of N<sub>2</sub> saturated Et<sub>3</sub>N:CH<sub>3</sub>CN (1:5) mixture. CuI (9.5 mg, 0.050 mmol) and PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (8.0 mg, 0.011 mmol) were added to the solution and allowed to stir and bubble with N<sub>2</sub> for an additional 20 min. 4-ethynylanisole (143.6 mg, 1.087 mmol) was added via nitrogen purged syringe. The reaction mixture was heated via microwave irradiation at 110 °C for 3 hours. After the completion, the reaction mixture was cooled to room temperature and filtered with a plug of silica with excess EtOAc. The remaining crude product was chromatographed on silica with EtOAc:CH<sub>3</sub>CN:hexanes (3:3:4) mixture to give 44.3 mg of product (43.2% yield). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) δ 7.47 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.00 (s, 1H), 6.85 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 4.17 (m, 2H), 3.93 (m, 2H), 3.84 (s, 2H), 3.82 (s, 3H). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75.57 MHz) 159.6, 148.6, 133.0, 119.3, 115.8, 115.8, 114.1, 92.3, 87.3, 71.5, 69.8, 69.5, 55.4.



**Scheme 2.** Preparation 4,4',5,5'-tetra((4-methoxyphenyl)ethynyl)dibenzo-24-crown-8-ether

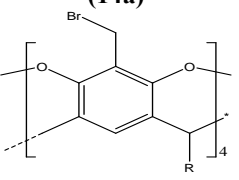
### Extraction of ([Tc(II)(NO)(AHA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>) species with new synthesized macrocompounds

Five new synthesized macrocompounds, two crown ethers with ring size of 24-crown-8 and three Oresorcinarenes were evaluated for efficiency of

(Tc(NO)AHA)<sup>+</sup> extraction from acidic and alkaline solution (Table 1). For comparison purposes the concentration of the macrocompound was 10<sup>-3</sup>M in the organic phase. We chose to investigate crown ethers and resorcinarenes as potential solvent-extraction for (Tc(NO)AHA)<sup>+</sup> removal because crown ethers have been shown to extract efficiently Tc-99 (Refs. 4-7) from real effluents issued from the PUREX process and moreover crown ethers are used in different processes to separate effectively cations such as Cesium as an example (Ref 8).

Table 1: List of compounds synthesized and tested for the extraction of (Tc(NO)AHA)<sup>+</sup>

Compound	FW (g.mol <sup>-1</sup> )
Tetrakis( <i>N</i> -2-pyridonyl) methylresorcin[4]arene pentyl foot ( <b>12c</b> ), See Scheme 1	1001.43
Tetrakis( <i>N</i> -2-benzothiazolonyl) methylresorcin[4] arene pentyl foot ( <b>12d</b> ), See Scheme 1	1534.11
4,4',5,5'-Tetraiododibenzo-24-crown-8 ether	952.0922
4,4',5,5'-tetra((4-methoxyphenyl)ethynyl)dibenzo-24-crown-8-ether	969.0794

Compound	FW (g.mol <sup>-1</sup> )
Tetra bromo resorcen(4)arene <b>(14a)</b>  R = (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	1188.75

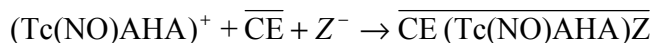
Seven diluents or mixture of diluents were tested as displayed in Table 2. The nature of the diluent is in most cases the most influential variable in controlling the extraction yield of Tc-99.

Table 2: List of the diluents tested for the extraction of (Tc(NO)AHA)<sup>+</sup>

Diluent	Dielectric Constant
Methyl isobutyl ketone	13.1(20 °C)
Nitrobenzene	34.8(20 °C)
Nitrobenzene/Acetone	34.8(20°C)/20.7(25°C)
Cyclohexanone	18.2 (20°C)
Propanol/TBP/Dodecane	20.1(25°C)/8(30°C)/2(20°C)
O Xylene	2.4(20°C)

The mechanism of extraction as envisioned here can be described by the following equation, involving complexation of Tc as a cationic species:

(Tc(NO)AHA)<sup>+</sup> by a crown ether (CE). An anion (Z<sup>-</sup>), which could be NO<sub>3</sub><sup>-</sup> provided by the acidic nitric acid aqueous phase or OH<sup>-</sup> provided by the alkaline potassium hydroxide aqueous phase is necessary to conserve charge neutrality of the complex formed and extracted into the organic phase.



Tetramethoxy 24C8 was revealed to be the most efficient macrocompound for the extraction of the (Tc(NO)AHA)<sup>+</sup> species as depicted in Figure 1. The first set of extraction was performed from 1N HNO<sub>3</sub> solution using the five extractants described above.

The distribution coefficient of Tc-99 was very low between 7.10<sup>-4</sup> to 10<sup>-3</sup> with methyl isobutyl ketone. In order to improve the distribution coefficient of Tc-99 a more polar solvent composed of a 1:1 mixture of 1-propanol/tributyl phosphate (30%) and dodecane (70%) was tested. One order of magnitude in the range of the distribution ratios of (Tc(NO)AHA)<sup>+</sup> was gained by using this mixture.

Considering the results obtained by Paviet-Hartmann et al. (Refs. 4-6) the next extraction series was performed from 2M KOH solution. Distribution ratios were once again extremely low for all the solvents tested but were much higher for cyclohexanone with D<sub>Tc-99</sub> = 0.011.

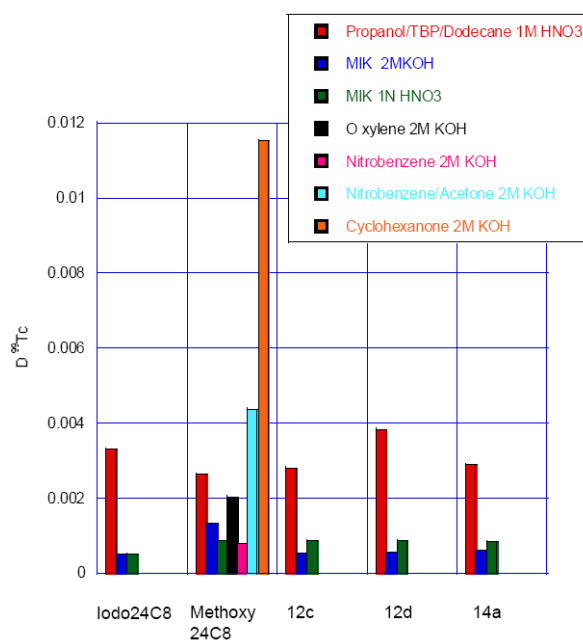


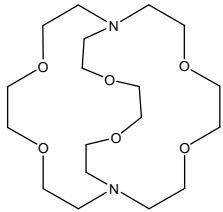
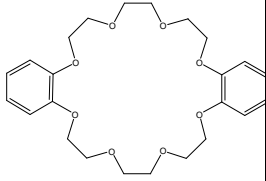
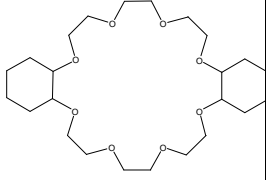
Figure1: Extraction of (Tc(NO)AHA)<sup>+</sup> by new synthesized macrocompounds in different solvents (10<sup>-3</sup> M) at 25 °C. Aqueous phase: [HNO<sub>3</sub>] = 1N or [KOH] = 2 M, [Tc] = 10<sup>-4</sup>M.

#### Extraction of ([Tc(II)(NO)(AHA)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>) species with commercial crown ethers

Eleven crown ethers with ring size 18C6 (18-Crown-6 (18C6), Dibenzo 18-Crown-6 (DB18C6), 1 Aza 18-Crown-6 (Aza18C6), (-) (-) 18-Crown-6)-2,3,11,12-tetracarboxylic acid (Acid18C6); 1,4,7,10,13,16-Hexathiacyclooctadecane (Thia18C6); 4' Amino Dibenzo 18-Crown-6 (AminoDB18C6); 4 Amino Benzo 18-Crown-6 (AminoB18C6); 1,4,10,13-Tetraoxa-7,16-diazacyclooctadecane (Diaza18C6)), and ring size 24C8 (Table 3) were evaluated for the

extraction of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  from acidic and alkaline solutions, at a concentration of  $10^{-3}\text{M}$ , dissolved in different solvents.

Table 3: Crown ethers in 24C8 rings tested for the extraction of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$

Compound	Name (Abbreviated Name)
	4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane (DiazaCosane24C8)
	Dibenzo 24-Crown-8 (DB24C8)
	Dicyclohexano 24-Crown-8 (DC24C8)

Figures 2 and 3 illustrate the extraction of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  from 1N  $\text{HNO}_3$  by 18C6 crown ethers and 24C8 crown ethers respectively. The distribution coefficients of Tc-99 were very low between  $10^{-5}$  to  $4.2 \cdot 10^{-3}$ , the best one was obtained with the mixture 1:1 mixture of 1-propanol/tributyl phosphate (30%) and dodecane (70%) and the extractant Aza18C6. The increase of the cavity size from 18C6 (2.6 - 3.2 Å) to 24C8 (4.5 - 5.6 Å) did not modify the extraction coefficient at all, on the other hand the presence of soft donors such as N atoms in the ring (Aza18C6) increased the distribution coefficient of Tc-99 from  $2.5 \cdot 10^{-3}$  for 18C6 in 1:1 mixture of 1-propanol/tributyl phosphate (30%) and dodecane (70%), to  $4.2 \cdot 10^{-3}$  for Aza 18C6. For the

24C8 crown ethers group (figure 3), it can be seen that the presence of benzo groups attached to the skeleton of the crown ether did not favor the extraction of Tc-99.

The presence of cyclohexano groups in DC24C8 (Figure 3) tends to increase the basicity of the ether oxygens and also allow the ring to have more flexibility, thus, cyclohexano crowns tend to have higher binding constants for a given alkali metal ion than their benzo counterparts, which explains the value of the distribution coefficient  $D_{\text{Tc-99}} = 4.04 \cdot 10^{-3}$  obtained with DC24C8 in 1:1 mixture of 1-propanol/tributyl phosphate (30%) and dodecane (70%).

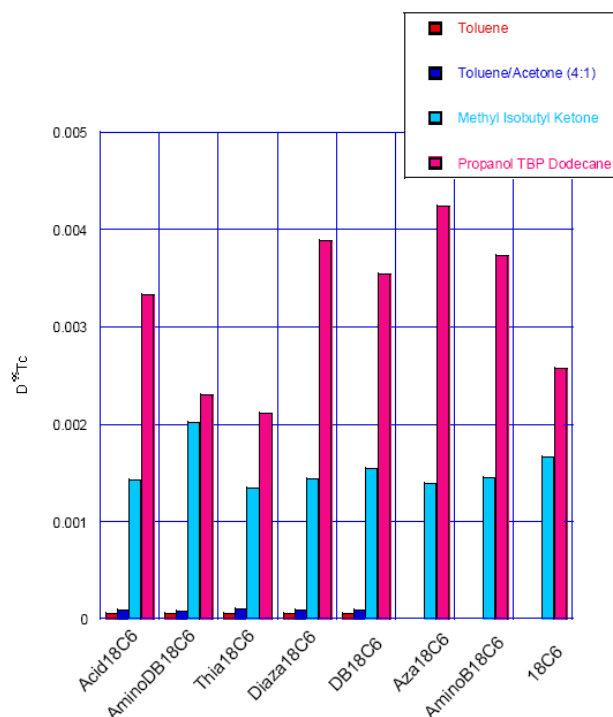


Figure 2: Distribution Coefficient of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  by 18C6 crown ether groups ( $10^{-3}\text{M}$ ) in different solvents at room temperature. Aqueous phase:  $[\text{HNO}_3] = 1\text{N}$ ,  $[\text{Tc}] = 10^{-4}\text{M}$ .

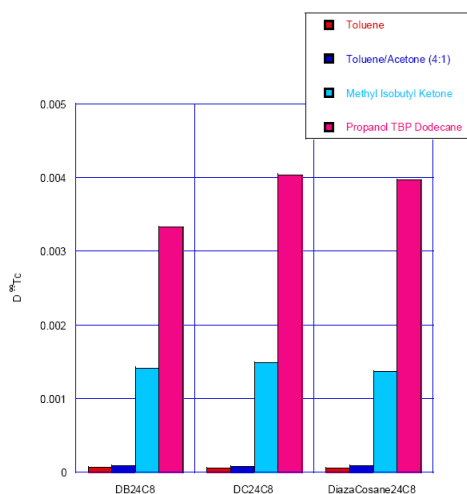


Figure 3: Distribution Coefficient of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  by 24C8 crown ether groups ( $10^{-3}$  M) in different solvents at room temperature. Aqueous phase:  $[\text{HNO}_3] = 1\text{N}$ ,  $[\text{Tc}] = 10^{-4}\text{M}$ .

The distribution coefficient of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  by 18C6 crown ether groups ( $10^{-3}$  M) and by 24C8 crown ether groups ( $10^{-3}$  M) from 2M KOH solution is shown in Figures 4 and 5 respectively.

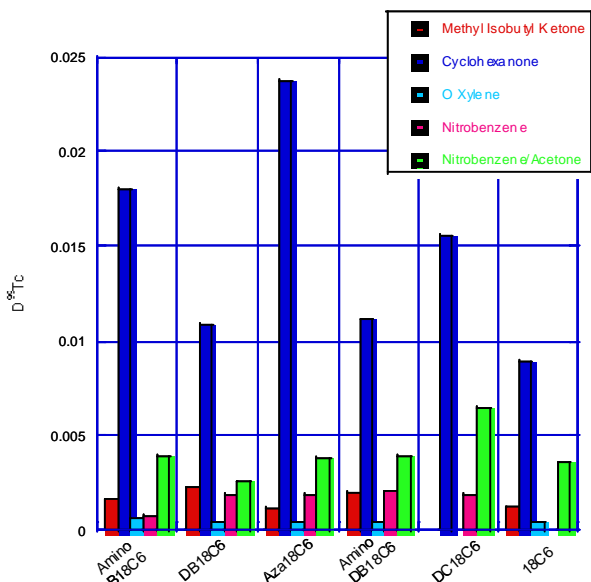


Figure 4: Distribution Coefficient of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  by 18C6 crown ether groups ( $10^{-3}$  M) in different solvents at room temperature. Aqueous phase:  $[\text{KOH}] = 2\text{M}$ ,  $[\text{Tc}] = 10^{-4}\text{M}$ .

In alkaline medium, the distribution coefficient of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  varies from  $6.10^{-4}$  for diazacosane24C8 (Figure 5) to  $2.4.10^{-2}$  for Aza18C6 (figure 4). In acidic medium, Aza18C6 in 1:1 mixture of 1-propanol/tributyl phosphate (30%) and dodecane (70%), was already shown to be the best extractant for  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  (Figure 2).

But most importantly here, for all crown ethers studied, the overall extraction of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  is increased by using cyclohexanone as diluent. Where in nitric acid solution, DC24C8 and diazacosane 24C8 had the same extracting behavior towards  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  (Figure 3), in alkaline solution (Figure 5), diazacosane 24C8 is by far the best extractant with  $D = 1.5.10^{-2}$  in cyclohexanone.

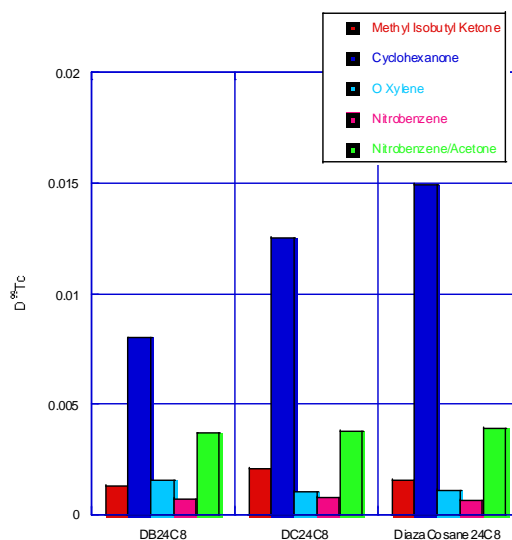


Figure 5: Distribution Coefficient of  $(\text{Tc}(\text{NO})\text{AHA})^+$  by 24C8 crown ether groups ( $10^{-3}$  M) in different solvents at room temperature. Aqueous phase:  $[\text{KOH}] = 2\text{M}$ ,  $[\text{Tc}] = 10^{-4}\text{M}$ .

## CONCLUSION

These experiments conducted here have demonstrated that technetium as  $([\text{Tc}(\text{II})(\text{NO})(\text{AHA})_2\text{H}_2\text{O}]^+)$  can be extracted by macrocompounds from acidic and alkaline solutions. Studies are in progress to unravel the structure of the complex ligand- $([\text{Tc}(\text{II})(\text{NO})(\text{AHA})_2\text{H}_2\text{O}]^+)$  formed during the extraction step.

## ACKNOWLEDGMENTS

This research work was partly supported through the INL CAES LDRD program, grant n° 00037/00043028. The authors wish to thank Ian Kihara and Jeff Hess from ISU, and Tom O'Dou from UNLV.

## REFERENCES

1. C.M. Gong, W. Lukens, F. Poineau, K.R. Czerwinski, "Reduction of Pertechnetate by Acetohydroxamic Acid," *Inorg. Chem.*, 47, 6674 (2008).
2. P. Paviet-Hartmann, J. Pak, J. Horkley, E. Wolfrom, "Selective Extraction of Perrhenate and Pertechnetate by New Macrocyclic Compounds," Int. Proceeding. ATALANTE 2008: Nuclear Fuel Cycles for a Sustainable Future, Montpellier, France, P1-19, 19-23 MAY 2008.
3. P. Paviet-Hartmann, J. Horkley, J. Pak, E. Brown, T. Todd, "Resorcinarenes and aza-crowns as new extractants for the separation of Technetium-99," MRS 2008 Conference, 2-5 DEC 2008, Boston, USA.
4. P. Paviet, "Applications of crown ethers to selective extraction and quantitative analysis of technetium 99, iodine 129, and cesium 135 in effluents," Ph.D. Thesis, Université Paris XI, Orsay, France, Report FR CEA-TH-369, (1992).
5. P. Paviet-Hartmann, "Solvent extraction of Tc-99 from radioactive intermediate liquid waste by Dibenzo-18-Crown-6", Proc. Waste Management 2002, Int. Conf., Tucson, AZ, USA, February 24-28 (2002).
6. P. Paviet-Hartmann, T. Hartmann, "Separation of long-lived fission products  $^{99}\text{Tc}$  and  $^{129}\text{I}$  from synthetic effluents by crown ethers", Proc. Waste Management 2006, Int. Conf, Tucson, AZ, USA, Feb 26-March 2 (2006).
7. P. Paviet-Hartmann, J. Horkley, E. Brown, J. Pak, "Synthesis of New Macrocyclic Compounds for the Selective Extraction of Technetium-99", Abstracts, 42nd Western Regional Meeting of the American Chemical Society, Las Vegas, NV, United States, September 23-27 (2008)
8. L. Delmau, E. Bazelaire, P. Bonnesen, N. Engle, M. Gorbunova, T. Haverlock, B. Moyer, D. Ensor, V. Meadors, B. Harmon, R. Bartsch, M. Surowiec, H. Zhou, "Dramatic Improvements in caustic-side solvent extraction of cesium through more efficient stripping, Int. Proceedings ISEC 2008 conference, Vol 1, pp689-694, Tucson, AZ, September 14-19 (2008).



